



TITLE:

大環状化合物と金属イオンとの水溶液内錯形成反応に関する分離化学的研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

佐々木, 隆之

CITATION:

佐々木, 隆之. 大環状化合物と金属イオンとの水溶液内錯形成反応に関する分離化学的研究. 京都大学, 1997, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1997-05-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3124976>

RIGHT:

学位申請論文

佐々木 隆之

学位申請論文

大環状化合物と金属イオンとの水溶液内錯形成反応に関する
分離化学的研究

京都大学大学院
理学研究科化学専攻

佐々木 隆之

目次

	頁
第1章. 緒言	1
第2章. 大環状化合物によるマスクング効果を利用する溶媒抽出法の基礎的検討	
2-0 高選択的抽出系の概念	5
2-1 実験	7
2-2 結果と考察	9
2-2-1 クラウンエーテルのアルカリ土類金属に対するマスクング効果	
2-2-2. クリプタンドのアルカリ土類金属に対するマスクング効果	
第3章. スルホン化クラウンエーテルと金属イオンの水溶液内錯形成反応	
3-0 スルホン化クラウンエーテルの合成	16
3-1 スルホン化クラウンエーテルと希土類金属の水溶液内錯形成反応	
3-1-1 実験	18
3-1-2. 結果と考察	21
水溶液中での錯形成定数	
クラウンエーテル-ユーロピウム(III)錯体の水和状態	
クラウンエーテル-ユーロピウム(III)錯体の蛍光スペクトル	
錯体の安定性を支配する因子	
3-2. スルホン化クラウンエーテルとアルカリ土類金属の水溶液内錯形成反応	
3-2-1 実験	31

3-2-2. 結果と考察	3 2
3-3. スルホン化クラウンエーテルの金属イオンに対するマスクング効果	3 3
第4章. 結言	3 6
Appendix	3 8
謝辞	4 0
引用文献	4 1
表と図	

第1章 緒言

金属イオンの溶媒抽出において、妨害元素を水相中でマスキングすることは分離能を向上させる有効な手段である。このマスキング効果を最大限發揮する水溶性錯化剤を設計することは、例えば化学的性質の似かよった希土類金属の相互分離などの工業化学的な興味からだけでなく、溶液化学、錯体化学的な視点からも重要である。マスキング剤として、 β -ジケトン等の従来のキレート抽出試薬（抽出のされ易さの順序は主にクーロン相互作用による錯体の安定性が支配）とは異なるタイプの錯形成能を有する配位子を考えると、クラウンエーテル等の大環状化合物の特異的な錯形成挙動は注目に値する。

一般に、クラウンエーテルと金属イオンとの錯体は、金属イオン径/空孔径の比が1前後のときに最も安定になり、1から外れるに従って安定性は低下する。これら環状ポリエーテルと金属イオン、特にアルカリ・アルカリ土類金属との錯体の安定度は、いわゆるサイズフィット効果¹により解釈できた。アルカリ金属の中で18-crown-6との錯体がメタノール中で最も安定な金属は、カリウムイオンである。定性的ではあるが Gokel らは、これらのクラウンエーテル錯体の安定性の傾向を、“カリウムイオンより小さなイオンは配位数の減少により全ドナー酸素との相互作用が困難になるため不安定化し、より大きなイオンは電荷密度が小さく、イオン-双極子相互作用の減少のために不安定化する”と解釈した²。また、このような比による識別の程度は配位子の環化度の増加と共に増大する。非環状ポリエーテル（環化度=0）は、金属イオンに対し任意のコンフォメーションをとりやすいため、イオンサイズ認識による選択性はほとんどない^{3,4}。一方、双環式環状化合物のクリプタンド（環化度=2）においてイオンの大きさがより厳密に識別される。クリプタンド

[2.2.1]や[2.2.1]は、3次元的で構造的に硬い空孔内にイオンを取り込むことにより、極めて安定な錯体を形成することが知られている⁵。さらに、クリプタンドに匹敵する金属イオンの捕捉能を持ち、金属イオンの取り込み/放出速度を上げるために大環状化合物への側鎖の導入が検討された。(側鎖の有するクラウンエーテルをその形状からArmed-クラウンエーテルと称する。)しかし中性の配位原子を有する側鎖、例えば、エーテル酸素を有する側鎖⁶、ヒリジル基やフラニル基⁷、エステル基やカルバモイル基⁸、ヒドロキシキノリン(オキシニン)基⁹などの導入が必ずしも錯体の安定化につながるとは限らず、明確な一般則はまだ出ていない。

また、大環状化合物への負に帯電したドナーを有する側鎖を導入することにより、大環状化合物と金属イオンとの錯体の安定性が向上する^{10,11}。6つのカルボン酸を有するDiaza-18-crown-6は、アルカリ土類金属や希土類金属イオンとカルボン酸とのイオン-イオン相互作用に基づいて、極めて安定な錯体を形成した^{12,13}。4つのカルボン酸を有する12員環のTetraaza-12-crown-4は、空孔のサイズは小さいにもかかわらず、水溶液中で3価の希土類金属イオンと安定な錯体を形成するが¹⁴、修飾基のないTetraaza-12-crown-4の錯形成定数は報告されていない。また、 α -(sym-Dibenzo-16-crown-5-oxy)acetic acid (A)は、希土類金属イオン等の溶媒抽出試薬として適用され、抽出率が向上し、さらに、pH依存性を利用したこれらの相互分離に有効であることが報告された¹⁵。抽出錯体は $[LnA_2]^+$ の組成を持ち、IR吸収スペクトル測定によりカルボン酸基(-COO-)の中心金属イオンへの配位が示された。これらのクラウンエーテルは、中心金属イオンに直接配位結合することができる側鎖をもつことから、「内圏配位型クラウンエーテル (Inner-sphere interaction type armed crown ether; 以後 IS-ACEと略す)」と呼ぶことが出来る。IS-ACEに分類されると考えられるクラウンエーテルの側鎖は直接金属イオンに配位するため、錯体の安定化

には非常に効果的である。

一方、金属イオンに直接結合することはできないが、遠距離型の相互作用をすることができる側鎖をもつクラウンエーテルを「外圏配位型クラウンエーテル (Outer-sphere interaction type armed crown ether; 以後 OS-ACE と略す)」と定義する。OS-ACE では、中心金属への直接配位が立体的に困難であるように思われる。そのため中心金属イオンの側鎖による安定化は、外圏型の静電相互作用に起因すると予想される。OS-ACE に分類されるものとして、3'-Carboxymethyl-benzo-18-crown-6¹⁶ や 4'-Carboxymethyl-benzo-18-crown-6¹⁷ などが既に合成されている。しかし、OS-ACE と金属イオンとの錯形成反応に関する系統的な研究は成されておらず、これらの錯体の安定性増加の要因は十分明らかにされていない。

さて、キレート錯体の安定性の傾向とは異なる傾向を有する水溶性錯形成剤として、Armed-クラウンエーテルを考えると、その設計に際し、錯体の安定化に及ぼすクラウンエーテル骨格の役割と側鎖ドナーの役割を理解しておくことは重要である。IS-ACE の側鎖は長く、金属イオンへの配位において様々なコンホメーションをとり得る。また、側鎖の負に荷電したドナーの金属イオンへの配位結合エネルギーは、クラウンエーテル酸素と金属イオンとのイオン-双極子相互作用のそれに比べかなり大きい。そのため、錯体の安定性へのクラウンエーテルの寄与と側鎖の寄与を個々に評価することは容易ではない。一方、OS-ACE においては、その剛直な立体構造により、側鎖のドナーが中心金属に直接配位することが困難であるため、金属イオンに対するクラウンエーテル酸素と側鎖配位原子の両者の位置が安定性に影響を及ぼすと考えられる。

本研究ではまず、大環状化合物のイオンサイズ選択的なマスキング剤としての適用可能性を、アルカリ土類金属の溶媒抽出法を用いて検討した。これまで、大環

状化合物を水相内での錯形成のために用いた例はなく、新しいマスキングの概念を利用した抽出分離法として期待できる。

さらに新規な大環状化合物を設計した。環状化合物の特異的な金属イオン選択性を損なうことなく安定な錯体を生成し、かつ水溶性の高い配位子、スルホン化クラウンエーテル 4'-Sulfobenzo-12-crown-4, 4'-Sulfobenzo-15-crown-5, 4'-Sulfobenzo-18-crown-6, Bis(4'-sulfobenzo)-18-crown-6, Bis(4'-sulfobenzo)-21-crown-7, and Bis(4'-sulfobenzo)-24-crown-8 を合成した。水溶液中におけるこれらクラウンエーテルと金属イオンとの錯形成定数を溶媒抽出法を用いて測定し、また、マスキング剤としての適用を試みた。

また、時間分解レーザー誘起蛍光寿命測定法を用いて水溶液中における錯体中心金属イオンの第一配位圏にある水分子の数を測定した。金属イオンの第一配位圏にある水分子の数、すなわち内圏の水和数は、水和イオンやその錯体の構造及び特性に関する重要な知見を与える。これまで水和圏の大きさや錯体構造の研究のために、X線及び中性子回折、核磁気共鳴、蛍光・吸収スペクトル、ラマンスペクトル、圧縮率、移動度の測定などが行われているが、時間分解レーザー誘起蛍光寿命測定法によるユーロピウムイオン(III)の研究においては、励起状態の寿命の逆数すなわち蛍光崩壊定数 Decay Constant, K_{obs} と、内圏の水分子数 n_{H_2O} との間に比例関係が認められている。さらに水溶液中の錯体の蛍光スペクトルを測定し、錯体のコンホメーションを推定した。

以上の結果に基づいて、Armed-クラウンエーテルの金属イオンとの錯体の安定性の原理について、すなわちクラウンエーテルの役割と、側鎖ドナーの役割を考察した。

第2章. 大環状化合物によるマスティング効果の基礎的検討

2-0a. 高選択的抽出系の概念

溶媒抽出法の概念を、図1に示す。通常の溶媒抽出系に水溶性の高い大環状化合物を添加した場合、水相内での金属イオンとの錯形成により、金属イオンの分配比が減少する。これは従来法でいうところのマスティング効果である。マスティング剤の存在により金属イオンの分配比が減少する程度は、マスティング剤と金属イオンとの生成定数と関係づけられる。マスティング剤Qを金属イオン M^{n+} を含む水相に加えると、 M^{n+} , MQ^{n+} , MQ_2^{n+} , \cdots , MQ_i^{n+} が生成する。ここで、生じる錯体種の有機相への分配は極めて小さく無視しうる。この水溶液中の金属イオン M^{n+} がキレート抽出試薬HAにより、 MA_n として有機相に抽出されると仮定すると、分配比Dは次の式で定義される。[]内はモル濃度を、下付きのoは有機相をそれぞれ表す。

$$D = [MA_n]_o / \{[M^{n+}] + [MQ^{n+}] + [MQ_2^{n+}] + \cdots + [MQ_i^{n+}]\} \quad (1)$$

式(1)の分母を水相中の遊離の金属イオン M^{n+} 及び MQ_i^{n+} の全生成定数 β 及びマスティング剤の濃度[Q]で表すと、

$$[M^{n+}] + [MQ^{n+}] + [MQ_2^{n+}] + \cdots + [MQ_i^{n+}] = [M^{n+}]\{1 + \beta[Q]^i\} \quad (2)$$

となる。式(2)は式(3)のように置き換えられる。但し K_{ex} は図1で定義した抽出平衡定数である。

$$D = K_{ex} [HA]_o^n / \{1 + \beta [Q]^i\} [H^+]^n \quad (3)$$

上式の両辺の対数をとると、

$$\log D = \log K_{ex} + n \log [HA]_o + npH - \log \{1 + \beta [Q]^i\} \quad (4)$$

となり、マスキング剤の添加により分配比は、水相中でのマスキング剤と金属イオンとの生成定数 $\log \{1 + \beta [Q]^i\}$ だけ減少する。金属イオンの種類により β の大きさが異なるため、抽出曲線の高pH側へのシフトが観察されたり、有機相に全く抽出されなくなる。例えばアルカリ土類金属の $Mg(II)$ と $Ca(II)$ の分離を考えてみる。キレート試薬 HA により $Mg(II)$ の方が $Ca(II)$ より酸性側で抽出されたとする。そのとき水相に $Ca(II)$ と錯形成しやすい Q を添加すると、 $Ca(II)$ は水相中で錯体を形成するため抽出され難くなり、抽出曲線はアルカリ側にシフトする。その結果 $Mg(II)$ との相互分離能が向上する。

つまりイオン選択的マスキング剤は、有機相への分配が極めて小さく、抽出試薬の錯形成の安定性の傾向と逆の傾向を有することが必要であり、特異なサイズ認識能を持つ大環状化合物が有効であると期待できる。

2-0b. 溶媒抽出法による水中での生成定数の決定

大環状化合物と金属イオンの水中での生成定数 β はこれまで様々な方法で測定されてきた。代表的な測定法として、カロリメトリー¹⁸、電位差滴定¹⁹、NMR²⁰、伝導度²¹が挙げられる。溶媒抽出挙動は両相の反応を考えなくてはならないので一般に複雑であるから、 β を評価できる条件はかなり限定される。本研究のように、

配位子及び生成する錯体の有機相への分配が極めて小さく無視できるような場合、同法を用いて β を決定することができる。

2-1 実験

試薬

アルカリ土類金属の抽出試薬である1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) (図2) は、Jensen の方法に従って合成した²²。粗生成物をジオキサン-水で再結晶し、減圧下で乾燥したものを用いた。また、協同抽出剤のTri-n-octylphosphineoxide (TOPO; Dojindo) (図2)、クラウンエーテル・クリプタンD類は、それ以上精製することなく用いた。他の試薬は分析レベルの試薬である。水相水はあらかじめ脱イオン化/蒸留したものを用いた。

15-crown-5 及び 18-crown-6 系の抽出^{23,24}

0.05 mol dm⁻³ HPMBP 抽出系において、協同抽出剤として 0.01 mol dm⁻³ TOPO、マスキング剤として 15-crown-5 (15C5; Aldrich) 及び 18-crown-6 (18C6; Aldrich) (図2) を添加した場合の抽出挙動について検討した。10 ml の水相には必要量のクラウンエーテルと金属イオン ($1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³) を添加し、pH を塩酸または水酸化リチウムにより調整した。リチウムイオンと 15C5 及び 18C6 との錯形成は無視しうる^{19,25}。pH 緩衝剤として 0.01 mol dm⁻³ の酢酸を用いた。この水相を抽出剤を含む等量の有機相 (シクロヘキサン、ベンゼン) と $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で 30 ~ 60 分間振とうすることにより、抽出平衡に達した。遠心分離後、水相の pH を測定し、これを平衡時の値とした。水相の金属イオン濃度は、原子吸光法 (Mg(II), Ca(II),

Sr(II))、高周波誘導結合アルゴンプラズマ発光スペクトル法 (Ba(II)) (ICAP-AES ; Japan Jarrel Ash 社製 ICAP-500)、Arsenazo III 法²⁶ (Ln(III)) によりそれぞれ決定した。有機相の金属イオン濃度は $0.1 \sim 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 塩酸で水相に逆抽出した後に同様に決定した。両相の金属イオン濃度の合計は初期濃度とよく一致した。

クリプタンド[2.2.2]系の抽出²⁷

上と同様にHPMBP 及び TOPO による協同抽出系である。有機相 (シクロヘキサン相) には 0.01 mol dm^{-3} の HPMBP 及び TOPO、水相には 0.01 mol dm^{-3} のクリプタンド[2.2.2] (図 2)、 $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ アルカリ土類金属、緩衝剤として 0.01 mol dm^{-3} の酢酸 (~ 5) の他に Good's 緩衝剤 (MES (5.5-7.0)、MOPS (6.5-7.9)、TAPS (7.7-9.1)、または CHES (8.6-10.0) 但し括弧内は緩衝 pH 領域; Dojindo) を用いた。テトラメチルアンモニウム臭化物によりイオン強度を 0.1 とした。Mg(II)、Ca(II)、Ba(II)系では 30 分間、Sr(II)系では 24 時間の振とうを行うことにより抽出平衡に達した。

クリプタンド[2.2.1]系の抽出²⁸

Thenoyltrifluoroacetone (TTA; Dojindo) のシクロヘキサン溶媒抽出系に、協同効果試薬 Tributylphosphate (TBP; Wako) (図 2) を添加した。有機相には、 0.01 mol dm^{-3} TTA 及び TBP を、水相には 0.1 mol dm^{-3} のクリプタンド[2.2.1] (図 2) を添加した。その他の実験条件はクリプタンド[2.2.2]の系と同じである。

クリプタンド[2.2.2]の分配

クリプタンドに含まれるアミンは 3 級アミンであるので、光吸収分析法の一つ

であるクロラニル法²⁹を用いて、水-シクロヘキサン間の分配を測定した。0.25 mol dm⁻³ のクリプタンド水溶液 (0.1 mol dm⁻³ NaOH) 4 ml に、等量のシクロヘキサンを加え、25 ± 1℃で30分間振とうした。有機相を3 ml 取り出し、これに1 ml の1%クロラニル (2,3,5,6-Tetrachloro-1,4-benzoquinoline; Wako) トルエン溶液を加えた後、55 ± 1℃で90分間攪拌すると緑色に呈色した。空冷後、620 nmでの吸光度を測定した。

2-2 結果と考察

2-2-1 クラウンエーテルのアルカリ土類金属に対するマスキング効果

a. シクロヘキサン中へのアルカリ土類金属の抽出

アルカリ土類金属 (M²⁺) の HPMBP (HA) 及び TOPO (L) による協同抽出系において、抽出平衡式と抽出平衡定数 $K_{ex,L}$ は、式 (5) 及び (6) のように表すことが出来る。



$$K_{ex,L} = [MA_2L_{s,o}][H^+]^2 / [M^{2+}][HA]_o^2 [L]_o^s \quad (6)$$

TOPO の数 s は Mg(II), Ca(II), Sr(II) に対して 2、Ba(II) に対して 3 であることが報告されている³⁰。TOPO がいない場合、生成したキレート錯体に配位水分子が残っているため疎水性が低下し、有機相にほとんど抽出されなくなる。TOPOの添加は配位

水との置換のために必要である。

大環状化合物 (Q) の非存在下、存在下において、金属イオンの分配比 D^0 及び D は、式 (7)、(8) のように表せる。ここで β は、 $[M^{2+}(Q)]/[M^{2+}][Q]$ で定義される水相中でのアルカリ土類金属イオンとクラウンエーテルとの錯形成定数である。

$$\begin{aligned} D^0 &= [MA_2L_s]_0 / [M^{2+}] \\ &= K_{ex,L} [HA]_0^2 [L]_0^s / [H^+]^2 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} D &= [MA_2L_s]_0 / \{[M^{2+}] + [M^{2+}(Q)]\} \\ &= K_{ex,L} [HA]_0^2 [L]_0^s / [H^+]^2 \{1 + \beta[Q]\} \end{aligned} \quad (8)$$

一例として図 3 に 15C5 (0.03 mol dm^{-3}) 存在下において、 0.05 mol dm^{-3} HPMBP 及び 0.01 mol dm^{-3} TOPO を含むシクロヘキサン中へのアルカリ土類金属の抽出結果を示す。金属イオンの分配比 D の対数を水相中の pH でプロットした。得られたプロットの傾きはほぼ 2 になり、式 (7) 及び (8) における水素イオン濃度のべき数と一致した。15C5 及び 18C6 の存在下、非存在下でアルカリ土類金属は、酸性側から Mg(II)、Ca(II)、Sr(II)、Ba(II) の順に抽出され、イオン半径の大きさの順と一致した。また、より大きなイオン半径をもつ金属ほど、抽出曲線が高 pH 側にシフトした。その結果、15C5 存在下では Sr(II) / Ba(II) 間の、18C6 存在下では Ca(II) / Sr(II) 間及び Sr(II) / Ba(II) 間の分離能が向上した。クラウンエーテルが水相中でイオン選択性マスキング剤として働いていることは明らかである。シクロヘキサン / 水間の 15C5 及び 18C6 の分配比は、それぞれ $10^{-2.61}$ 及び $10^{-2.91}$ であり³¹、シクロヘキサン相へのクラウンエーテルの分配は無視できるほど小さい。 D^0 を D で割ると、

$$D^0/D = 1 + \beta[Q] \quad (9)$$

$\log D^0/D$ vs. $\log [Q]$ のプロットの傾きはクラウンエーテル濃度の増加と共に大きくなり、高濃度領域で一定の傾き（傾き 1）をとる。直線部分の外挿値から得られた錯形成定数 β を表 1 に示す。 β の値は $\text{Mg(II)} < \text{Ca(II)} < \text{Sr(II)} < \text{Ba(II)}$ の順に大きくなり、キレート試薬のそれと逆の傾向であった。以前に報告されている値^{1,32}と比較すると、 Sr(II) 、 Ba(II) に関してはよく一致したが、 Mg(II) 、 Ca(II) はより大きな値を得たため、 $\text{Ca(II)} / \text{Sr(II)}$ 間での β の大きな変化は見られなかった。これは例えばメタノールやジメチルホルムアミドのような極性有機溶媒中で測定した β が、 $\text{Mg(II)} < \text{Ca(II)} < \text{Sr(II)} < \text{Ba(II)}$ の順に連続的に増加する傾向と類似している³³。

アルカリ土類金属イオンの抽出系において、クラウンエーテル非存在下、存在下の 2 つの金属イオン間の分離係数 SF^0 、 SF は、次の式で表すことができる。

$$SF^0 = \log (D_{M1}^0/D_{M2}^0)$$

$$SF^0 = \log (K_{ex,L,M1}/K_{ex,L,M2})[TOPO]_0^{s1-s2} \quad (10)$$

$$SF = \log (D_{M1}/D_{M2})$$

$$SF = \log (K_{ex,L,M1}/K_{ex,L,M2})[TOPO]_0^{s1-s2} (\beta_{M2}/\beta_{M1}) \quad (11)$$

式 (10) と (11) の比較から、クラウンエーテルを添加することにより分離係数が $\log(\beta_{M2}/\beta_{M1})$ 向上する。ただし、 $\text{Sr(II)} / \text{Ba(II)}$ 間は抽出種における TOPO の数が異なるので、その分離係数は TOPO の濃度に依存する。本実験系は、 $[TOPO]_0$ 。

$= 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ の場合の値である。アルカリ土類金属の分離係数を表 1 に示す。

b. ベンゼン中へのアルカリ土類金属の抽出

HPMBPを用いたアルカリ土類金属の抽出においては、シクロヘキサンよりもベンゼンの方が相互分離能の高い溶媒であることが知られている³⁰。そこで、18C6の系でシクロヘキサンの系と同様の抽出操作をベンゼンを用いて行ったところ、Mg(II)/Ca(II)間の分離係数はわずかに低下したが、他の金属間の分離は向上した。図 4 に 18C6 の非存在下、存在下における HPMBP 及び TOPO を含むベンゼン中へのアルカリ土類金属イオンの抽出結果を示す。得られたプロットの傾きはほぼ 2 になり、シクロヘキサンの系と同様であった。

一方、アルカリ土類金属イオンは、TOPO が存在しない 18C6 / HPMBP のシクロヘキサン系においてはほとんど抽出されなかったが、ベンゼン系においては抽出されることが分かった (図 5)。18C6 のベンゼン / 水間の分配比は $10^{-1.31 \pm 0.06}$ と報告されており³¹、シクロヘキサン/水間のそれよりもかなり大きい。従って、ベンゼン相中の 18C6 の濃度は無視できないと考えられる。TOPO が存在しない系ではアルカリ土類金属は抽出されないことから、18C6 が水相でのマスティング剤としてだけでなく、ベンゼン相で TOPO のような協同抽出剤としても作用していることは明らかである。このような系は、抽出反応が複雑であるため水溶液中におけるクラウンエーテルと金属イオンの錯形成定数を評価することを目的とするには適当ではない。

2 2-2 クリプタンドのアルカリ土類金属に対するマスティング効果

クリプタンドは 3 級アミンを有し、酸性領域では N 原子にプロトンが付加する。

プロトンが付加したクリプタンド (QH^+ , QH_2^{2+}) とアルカリ土類金属(II)との錯体 $[\text{MQH}^{3+}]$, $[\text{MQH}_2^{4+}]$ の生成は無視しうることが報告されている⁵。

図6にクリプタンド[2.2.2] (0.01 mol dm^{-3}) の (a) 非存在下 (b) 存在下での 0.01 mol dm^{-3} HPMBP 及び TOPO によるシクロヘキサンへのアルカリ土類の抽出結果を示す。Mg(II)とCa(II)の抽出挙動は、クリプタンドを含まない抽出系と比較してほとんど差が見られなかった。一方、クリプタンドの存在下におけるSr(II) の D はクリプタンドを含まない抽出系と同様、 pH の増加と共に増加したが、 pH 5以上で減少し始めた。Ba(II) の D はクリプタンドを含まない抽出系の $\text{pH} \log D^0$ 曲線から、 pH 4.5以上で負側にシフトした。同様にクリプタンド[2.2.1] (0.1 mol dm^{-3}) の (a) 非存在下、(b) 存在下での 0.01 mol dm^{-3} TTA 及び TBP によるシクロヘキサンへのMg(II)とCa(II) の抽出結果を図7に示す。Mg(II)の D は、クリプタンドを含まない系との差が見られなかったが、Ca(II) が pH 5.5以上で負側にシフトした結果、分離能は向上した。

クリプタンド (Q) の非存在下、存在下における金属イオンの分配比 D^0 及び D は、それぞれ式(7)、(8)で表せる。式(8)の β は、 $[\text{M}^{2+}(\text{Q})]/[\text{M}^{2+}][\text{Q}]$ で定義される水相中でのアルカリ土類金属イオンとクリプタンドとの生成定数である。ただし水相中の中性型 (non-protonated) クリプタンドの濃度 $[\text{Q}]$ は、式(12)に従い、第一及び第二酸解離定数 K_1 及び K_2 と分配定数 P_Q により計算する。

$$[\text{Q}] = [\text{Q}]_{\text{tot}} K_1 K_2 / (1 + P_Q)(K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2) \quad (12)$$

ここで、下付き tot は 初濃度を表し、 $K_1 = [\text{QH}_2^{2+}]/[\text{QH}^+][\text{H}^+]$ 、 $K_2 = [\text{QH}^+]/[\text{Q}][\text{H}^+]$

である。文献値によると、 $K_1 = 10^{-7.28}$, $K_2 = 10^{-9.60}$ (クリプタンド[2.2.2])、 $K_1 = 10^{-7.50}$, $K_2 = 10^{-10.53}$ (クリプタンド[2.2.1])である⁵。クロラニル法により求めた P_Q は十分小さく $10^{-1.68}$ (クリプタンド[2.2.2])であった。

図8に 0.01 mol dm^{-3} HPMBP 及び TOPO を含むシクロヘキサンの抽出系における、 $\log[Q]$ に対する $\log D^0/D$ のプロットを示す。横軸の $[Q]$ は、それぞれの pH において式(12)から計算した。クリプタンドの濃度が増加するにつれてプロットの傾きは増し、高濃度領域において傾き1の直線になる。直線部分の外挿値から得られた β の値を表1にまとめた。これらの結果は、文献値とよく一致した⁵。

抽出条件の最適化

本研究で用いたクラウンエーテルによるマスキング効果の度合いは、抽出 pH には依存せず、分離係数はそれぞれの金属イオンの β の差異にのみ依存する。一方、クリプタンドによるマスキング効果は、 β だけでなく抽出 pH により大きく変化する。すなわち、適当な抽出条件を選ぶことにより、金属イオンの相互分離が達成できると期待できる。式(8)から次の式が導かれる。

$$\begin{aligned}
 D &= K_{ex,L}[A]_o^2 [L]_o^5 / (1 + \beta[Q]) \\
 &= K_{ex,L}[HA]_{in}^2 [L]_o^5 / \\
 &\quad [\{ (1 + \beta(K_1 K_2 / (1 + P_Q)(K_1 K_2 + K_1[H^+] + [H^+]^2)[Q]_{tot})) \} \{ 1 + [H^+](1 + P_{HA})K_4^{-1} \}]
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

右辺の項に既知の数値を代入することにより、クリプタンドを水相に添加したときの金属イオンの分配比 D を求めることができる。図9に、式(13)より計算した

理論抽出曲線を示す。 $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ HPMBP 及び TOPO、 $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ のクリプタンド[2.2.2]の系（図9-条件(a)）において、Ca(II) と Sr(II) の相互分離が期待できる。これに従って抽出実験を行った結果を、図10に示す。期待されたようにSr(II)の分配比はpH 7以上で急激に減少し、一方Ca(II)の分配比はpH 7.5まで増加した。その結果、およそpH 7から8.5においてCa(II)はSr(II)から定量的に分離された。（すなわち99%以上のCa(II)がシクロヘキサンに抽出される条件下でSr(II)の99%以上が水相に残った。）

以上のように、生成定数をもとに分離を目的とする金属に応じて適当なクラウンエーテル・クリプタンドを選ぶことが出来る。さらに、試薬の分配や酸解離定数などが既知の場合には、pHや抽出試薬及びマスティング試薬濃度を調整することによりあらかじめ相互分離に最適な系を設計することが可能であることが分かった。

第3章. スルホン化クラウンエーテルと金属イオンの水溶液内錯生成反応

3-0. スルホン化クラウンエーテルの合成

スルホン化クラウンエーテルの合成スキームを図11に示す。

[4'-sulfobenzo-12-crown-4 tetramethylammonium salt (SB12C4), 4'-sulfobenzo-15-crown-5 tetramethylammonium salt (SB15C5), 4'-sulfobenzo-18-crown-6 tetramethylammonium salt (SB18C6)]

Benzo-12-crown-4 (22.3 mmol), Benzo-15-crown-5 (18.6 mmol) 或いは Benzo-18-crown-6 (15.4 mmol) と アセトニトリル 約 80 ml を丸底フラスコに入れ、窒素環境下でスターラーで攪拌しながらゆっくりと加熱した。当量の濃硫酸 (97%, それぞれ 22.3、18.6、15.4 mmol) を滴下し、その混合物を 80 °C で 30 分攪拌した後、溶媒をゆっくりと蒸発させた。さらに、エバポレーターで溶媒を完全に除去したのち、残留物にテトラメチルアンモニウム水酸化物 25 % メタノール溶液 (それぞれ 22.3、18.6、15.4 mmol) を添加して、粗生成物を得た。それをろ過した後、20 % メタノール/酢酸エチルで再結晶することにより白色固体 SB12C4 (7.6 g、収率90%)、SB15C5 (7.5 g、収率95%)、SB18C6 (5.6 g、収率82%) を得た。Analysis: calculated for $C_{16}H_{27}NO_7S_1$ (SB12C4), C 50.91; H 7.21; N 3.71; found, C 50.29, H 7.37, N 3.78%, for $C_{18}H_{31}NO_8S_1$ (SB15C5), C 51.29; H 7.41; N 3.32; found, C 51.12, H 7.62, N 3.65%, for $C_{20}H_{35}NO_9S_1$ (SB18C6), C 51.60; H 7.58; N 3.01; found, C 50.50, H 7.61, N 2.90%. 1H NMR (δ , ppm, in D_2O) for SB12C4: 3.16 (s, 12H, NCH_3), 3.70 (s, 4H, OCH_2CH_2O), 3.78-3.85 (m, 4H, CH_2O), 4.27-4.31 (m, 4H, $ArOCH_2$), 7.17, 7.21 (d, 1H, $Ar-H$), 7.48 (m, 2H, $Ar-H$), for SB15C5: 3.17 (s, 12H, NCH_3), 3.68-3.77 (m, 8H, OCH_2CH_2O), 3.91-

3.95 (m, 4H, CH₂O), 4.22-4.24 (m, 4H, ArOCH₂), 7.07, 7.11 (d, 1H, Ar-H), 7.36, 7.46 (d, 1H, Ar-H), 7.40, 7.41, 7.44, 7.45 (dd, 1H, Ar-H), for SB18C6: 3.17 (s, 12H, NCH₃), 3.70 (m, 12H, OCH₂CH₂O), 3.92 (m, 4H, CH₂O), 4.28 (m, 4H, ArOCH₂), 7.10 (d, 1H, Ar-H), 7.40 (d, 1H, Ar-H), 7.40 (m, 2H, Ar-H); mass spectrum (FABMS) for SB12C4 m/z 378.1613 (M + H)⁺ (C₁₆H₂₈NO₇S₁ requires 378.1587); for SB15C5: m/z 422.1823 (M + H)⁺ (C₁₈H₃₂NO₈S₁ requires 422.1850), for SB18C6: m/z 465 (M + H)⁺ (C₁₈H₃₂NO₈S₁ requires 465)

[Bis(4'-sulfo)-dibenzo-18-crown-6 ditetramethylammonium salt (BSDB18C6), Bis(4'-sulfo)-dibenzo-21-crown-7 ditetramethylammonium salt (BSDB21C7), and Bis(4'-sulfo)-dibenzo-24-crown-8 ditetramethylammonium salt (BSDB24C8)]

Dibenzo-18-crown-6 (13.9 mmol), Dibenzo-21-crown-7 (12.4 mmol) 或いは Dibenzo-24-crown-8 (11.1 mmol) と アセトニトリル 約 80 ml を丸底フラスコに入れ、窒素環境下でスターラーで攪拌しながらゆっくりと加熱した。当量の濃硫酸 (97%、それぞれ 30.6 mmol、27.3 mmol、24.4 mmol) を滴下し、その混合物を 80 °C で 30 分攪拌した後、溶媒をゆっくりと蒸発させた。さらに、エバポレーターで溶媒を完全に除去したのち、残留物にテトラメチルアンモニウム水酸化物 25 % メタノール溶液 (それぞれ 29.2、26.0、23.3 mmol) を添加すると、粗生成物が得られた。それをろ過した後、20 % メタノール/酢酸エチルで再結晶することにより白色固体 BSDB18C6 (8.5g、収率92%)、BSDB21C7 (7.9g、収率90%)、BSDB24C8 (7.5 g、収率95%) を得た。Analysis: calculated for C₂₈H₄₆N₂O₁₂S₂ (BSDB18C6), C 50.44; H 6.95; N 4.20; found, C 50.39, H 6.91, N 4.19% . for C₃₀H₅₀N₂O₁₃S₂ (BSDB21C7), C 50.69; H 7.09; N 3.94; found, C 50.88, H 7.76, N 4.07%, for C₃₂H₅₄N₂O₁₄S₂ (BSDB24C8), C 50.91; H

7.21; N 3.71; found, C 50.28, H 7.09, N 3.70%. ^1H NMR (δ , ppm, in D_2O) for BSDB18C6: 3.16 (s, 24H, NCH_3), 3.99 (m, 8H, CH_2O), 4.23-4.25 (m, 8H, ArOCH_2), 7.06, 7.10 (d, 2H, Ar-H), 7.34, 7.35 (d, 2H, Ar-H), 7.38, 7.39, 7.42, 7.46 (dd, 2H, Ar-H), for BSDB21C7: 3.17 (s, 24H, NCH_3), 3.79 (s, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.91-3.94, 4.00-4.03 (m, 4H+4H, CH_2O), 4.27-4.30 (m, 8H, ArOCH_2), 7.01-7.13 (m, 2H, Ar-H), 7.39-7.45 (m, 4H, Ar-H), for BSDB24C8: 3.17 (s, 24H, NCH_3), 3.79 (s, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.90-3.93 (m, 8H, CH_2O), 4.19-4.33 (m, 8H, ArOCH_2), 7.05-7.13 (m, 2H, Ar-H), 7.39-7.43 (m, 4H, Ar-H); mass spectrum (FABMS) for BSDB18C6 m/z 667.2548 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_2$ requires 667.2572); for BSDB21C7: m/z 711.2836 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{S}_2$ requires 711.2834); for BSDB24C8 m/z 755.3135 ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$ requires 755.3097).

図 1 2 にスルホン化クラウンエーテルの構造式を示す。全てのスルホン化クラウンエーテルは、吸湿性が高いので、吸湿を避けるために乾燥デシケーターの中で保存した。なお、Dibenzo-12-crown-4、Dibenzo-15-crown-5、Benzo-21-crown-7 及び Benzo-24-crown-8 は入手できなかったため、それらに相当するスルホン化クラウンエーテルは合成しなかった。

3-1 スルホン化クラウンエーテルと希土類金属の水溶液内錯生成反応³⁴

3-1-1 実験

試薬と標準溶液

$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ LnCl}_3$ の水溶液は、 Ln_2O_3 (ShinEtsu) を濃塩酸中で溶かすことに

より調製した。Benzo-12-crown-4、Benzo-15-crown-5、Benzo-18-crown-6、Dibenzo-18-crown-6 及び Dibenzo-24-crown-8 は Tokyo Kasei Kogyo から、Dibenzo-21-crown-7 は Wako からそれぞれ購入した。抽出試薬 Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA ; 図 2) は、Aldrich より購入しそのまま用いた。その他の試薬は全て分析的レベルのものである。実験にあたり用いた水は、全て脱イオン化 / 蒸留水である。

希土類金属の溶媒抽出

0.1 mol dm^{-3} 各種クラウンエーテルと $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 希土類金属イオンを含む 5 ml の水相は、塩酸又はテトラメチルアンモニウム水酸化物により pH を調整した。テトラメチルアンモニウム臭化物によりイオン強度を 0.2 とした。 30 ml のねじ蓋付き遠沈管に、 0.01 mol dm^{-3} D2EHPA の入った等量のシクロヘキサン相を加え、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で機械式振とう器を用いて振とうした。1 時間の振とうは、抽出平衡に達するのに十分な時間であった。振とう後、遠沈管を遠心分離器にかけ、両相を分離した後、水相の pH を pH メーター (Hitachi-Horiba F-22C) で測定し、それを平衡時の pH とした。水相の金属イオン濃度を、ICP 発光分析法 (UOP-2 ICAP-AES; Kyoto-Koken) により測定した。一方、有機相の金属イオン濃度は 1 mol dm^{-3} の塩酸で逆抽出した後測定した。両相の金属イオン濃度の和は、初期濃度とよく一致した。

スルホン化クラウンエーテルの分配

0.1 mol dm^{-3} のクラウンエーテルを含む水相を 30 ml の遠沈管に入れ、等量のシクロヘキサン相と 1 時間 ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) 振り混ぜた。遠心分離後、有機相中に分

配したクラウンエーテルを水相中に逆抽出し、その濃度を分光光度計(UV-Vis spectrophotometer UV-2200; Shimadzu) を用い 238 nm において決定した。図 13 にクラウンエーテルの吸光検量線を示す。モル吸光係数 ϵ はベンゼン環の数とほぼ比例関係にあり、 $\epsilon_{238\text{nm}} = 8368$ (SB12C4), 9031 (SB15C5), 8793 (SB18C6), 18424 (BSDB18C6), 18507 (BSDB21C7), 19559 (BSDB24C8) であった。水相のクラウンエーテルの濃度は、シクロヘキサンの飽和した水で適当な濃度に希釈した後測定し、決定した。

時間分解レーザー誘起蛍光寿命測定

蛍光寿命測定装置のスキームを図 14 に示す。Eu(III) を 394 nm のパルスレーザービームにより $^5\text{L}_6$ state まで光励起し、 $^5\text{D}_0$ state から基底状態 $^7\text{F}_1$ への蛍光を 592 nm において測定した。394 nm のパルスレーザービームは、色素レーザー (Lambda Physik SCANmate 2) におけるジオキサン溶液中の色素 PBBO (2-(4-Biphenyl)-6-phenylbenzoxazol-1,3; Lambda Physik) を、XeClエキシマレーザー (Lambda Physik COMPEX 201) の 308 nm のパルスで励起して得た。パルスの強度は 394 nm で 3~5 mJ/pulse、パルス幅はおよそ 15 ns である。試料の測定には蛍光測定用の標準 1 cm 角のセルを使用した。蛍光はレーザービームに対し直角方向に集光してガラスファイバーに導き、モノクロメータで分光し (Oriel 77257)、光電子増倍管 (Hamamatsu R928) で検出した。蛍光の減衰シグナルを Digitizing Oscilloscope (Hewlett Packard 54510A) で測定し、GP-IB interface を介して NEC PC computer に記録した。

蛍光スペクトル測定

0.1 mol dm⁻³ のクラウンエーテル及び 0.02 mol dm⁻³ のEu(III) を含む水溶液を 1 cm 角のセルに入れ、蛍光光度計 (Hitachi F-4500 型) を用いて、励起波長 390 nm で 540-720 nm の蛍光スペクトルを測定した。励起側及び発光側のスリット幅はそれぞれ 2.5 nm、50 nm とした。また、フォトマルの電圧は 700 V とした。

NMR スペクトルの測定

プロトン(¹H) NMR スペクトルは、25 °C、D₂O 中 (内部標準; 3-(Trimethylsilyl)-1-propane-sulfonic acid, sodium salt) で Varian 200 (200 MHz) spectrometer を用いて測定し、Varian VXR 4000 data station で解析した。

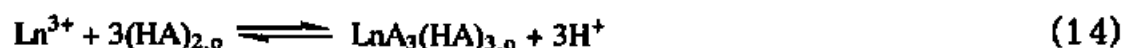
3-1-2 結果と考察

水溶液中でのスルホン化クラウンエーテルと希土類金属との生成定数

水相中でのスルホン化クラウンエーテルと希土類金属イオン (La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Dy(III), Er(III), Yb(III)) との生成定数 β を、D2EHPA Cyclohexane/水系における希土類金属の分配比に及ぼす水相中に添加したスルホン化クラウンエーテルの影響から決定した (第2章参照)。ここで、全てのスルホン化クラウンエーテルに対するシクロヘキサン/水間の分配比は極めて低く、10⁻⁴ 以下であることを分光光度法を用いた分配実験により確かめた (表2)。また、D2EHPA が存在しないスルホン化クラウンエーテル/シクロヘキサン系による抽出系で求めた希土類金属の分配比は、全て 10⁻³ 以下であることを確かめた。

D2EHPA (HA) による 3 価の希土類金属 (Ln³⁺) の抽出系において、抽出平衡式と

抽出平衡定数 K_{ex} は、式 (14) 及び (15) のように表すことが出来る。



$$K_{ex} = [LnA_3(HA)_3]_o [H^+]^3 / [Ln^{3+}] [(HA)_2]_o^3 \quad (15)$$

ここで下付きの o は、有機相を表わす。D2EHPA は誘電率の低い有機溶媒中では 2 量体として存在することが報告されている³⁵。

クラウンエーテル (CE) の非存在下、存在下において、金属イオンの分配比 D^o 及び D は、式 (16)、(17) のように表せる。ここで β は、 $[Ln^{3+}(CE)] / [Ln^{3+}][CE]$ で定義される水相中での希土類金属とクラウンエーテルとの生成定数である。

$$\begin{aligned} D^o &= [LnA_3(HA)_3]_o / [Ln^{3+}] \\ &= K_{ex} [(HA)_2]_o^3 / [H^+]^3 \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} D &= [LnA_3(HA)_3]_o / \{[Ln^{3+}] + [Ln^{3+}(CE)]\} \\ &= K_{ex} [(HA)_2]_o^3 / [H^+]^3 \{1 + \beta[CE]\} \end{aligned} \quad (17)$$

図 15 に各種クラウンエーテルの (a) 非存在下、(b - i) 存在下での 0.01 mol dm^{-3} D2EHPA によるシクロヘキサン相中への希土類金属の抽出結果を示す。得られたプロットの傾きは、ほぼ 3 になり、式 (16) 及び (17) における水素イオン濃度のべき数と一致した。また、La(III) 及び Eu(III) 抽出系での $\log D^o/D$ vs. $\log [CE]$ のプ

ロットを図 1 6 に示す。プロットの傾きは、実験を行った全てのクラウンの濃度領域 $4 \times 10^{-1} \sim 6 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ で、ほぼ傾き 1 の直線になった。従って、生成した全てのクラウンエーテル錯体の組成は 1 : 1 が支配的である。

β の値を表 3 に示す。18C6-重希土類金属、15C5-全希土類金属錯体は、 D^0 と D の差が非常に小さく ($\Delta p H_{1/2} < 0.02$ すなわち $\log D^0/D < 0.06$)、 β を正確に求めることは出来なかった。これに関連して、希土類金属-クラウンエーテル錯体の幾つかの研究例があり、メタノール中において $Gd(III)$ よりも重い希土類金属と 18C6 とは錯形成しない例や³⁶、アセトン溶液中で $Nd(III)$ 以降の元素と DB18C6 とはほとんど或いは全く錯形成しないという報告例がある³⁷。一方、表 3 に見られるように、この研究で用いられた全てのスルホン化クラウンエーテルと 3 価の希土類金属との錯形成が観測された。特に SB12C4 の希土類金属間の選択性は、これまでに報告されている CE の中で最も大きい。

さて、スルホン化クラウンエーテルにおいては、ベンゼンスルホン酸基による電子吸引性のために、2 あるいは 4 つの芳香性酸素の塩基性がエーテル酸素に比べ低下する。例えば 18 員環のクラウンエーテルと $Ba(II)$ のメタノール中での生成定数は、18-crown-6 (7.3)³³ > Benzo-18-crown-6 (5.5)³⁸ > Dibenzo-18-crown-6 (4.4)³³ の順に減少していく。この低下の傾向は空孔内の大きさ (radius; 1.34-1.43 Å)³⁹ と $Ba(II)$ のイオン半径 (radius; 1.42 Å)⁴⁰ がほぼ等しいことから、クラウンエーテルの構造的硬さによるものではなく、主に芳香族環の導入による酸素ドナーの塩基性低下によるものであると考えられる。また、Ungaro らは 4' 位に種々の置換基を導入した Benzo-15-crown-5 及び Benzo-18-crown-6 誘導体の $Na(I)$ 及び $K(I)$ 錯体のアセトン (25 °C) 中の生成定数 K を伝導度測定により得た¹⁷。例えば、Benzo-15-crown-5 誘導体の $Na(I)$ 錯体では、代表的な電子供与基である NH_2 の置換体は、電子吸引性

の大きな NO_2 基置換体に比べて K 値が 2.5 倍も大きい。さらには Benzo-18-crown-6 系では K(I) 錯体の方が Na(I) 錯体よりもやや大きな置換基効果が認められており、この効果が錯体生成に及ぼすカチオン径とクラウンエーテル環空孔径との関係の効果を上回る場合のあることが指摘された。このように金属イオンとクラウンエーテルとの相互作用が減少することが予想されるが、本研究で見られた逆の傾向は、錯形成におけるベンゼンスルホン酸基と金属イオンとの大きな相互作用を支持している。

Catechol や 2,3-Dihydroxynaphthalene のような芳香族環を有するキレート生成配位子にスルホン酸基を導入した場合 (図 1.7)、アルカリ土類金属や希土類金属を含む多くの金属イオンの錯体の安定性が増加することが報告されている⁴¹。この余分の安定性は、水溶液中における外圏型の静電的な相互作用⁴²によって説明された。すなわち、アルカリ土類金属においては顕著ではなかったが、希土類金属の 18C6 錯体と比較してスルホン化クラウンエーテル錯体のより大きな安定性は、この種の外圏型の静電的效果によるものと考えられる。

結果として生じる錯体の安定性は、ベンゼンスルホン酸基の数が多くなるにつれて増加する、すなわち $B(18C6) < B(SB18C6) < B(BSDB18C6)$ である。このことから錯体の安定性は、外圏型の相互作用であるベンゼンスルホン酸基と金属イオンとの結合エネルギーが支配的であることを予言している。さらに、モノ、ジスルホン化クラウンエーテル系において、安定性は $B(SB18C6) < B(SB15C5) < B(SB12C4)$ 、 $B(BSDB18C6) < B(BSDB21C7) < B(BSDB24C8)$ と変化した。18C6 の空孔内のサイズ (radius; 1.34-1.43 Å) は、軽希土類金属のイオンサイズ (radius; ~ 1.16 Å) と比較的近く、"サイズフィット効果" によりその傾向をほぼ説明することが出来る。しかし、本研究において得られた安定性の傾向を、サイズフィット効果の概念のみを用いて説明

することは出来ない。図 18 にイオン半径⁴⁰の逆数に対してプロットした $\log \beta$ の値を示す。図 18 から明らかなように、全てのクラウンエーテルに対する β は原子番号の増大と共に徐々に減少しており、クラウンエーテルの空孔の大きさが希土類金属イオンの錯形成挙動を支配する大きな因子ではないことを示している。

比較として、IS-ACE である 4 つのジアザクラウンエーテル (図 19) と希土類金属の電位差滴定により求めた水溶液中での生成定数^{10,43,44}を、横軸にイオン半径の逆数を取り図 20 に示した。2 つの酢酸基を有する N₂18-1 は特に軽希土類と安定な錯体を生成し、この結果のみであればサイズフィットの概念が適用できる。しかし酢酸基を 1 つだけ有する N₂18-2 では全錯体の安定性が低下するだけでなく、軽希土がより不安定になり、結果として中希土類 (radius; $\sim 1.05 \text{ \AA}$) で最も安定になった。また、2 つのプロピオン酸を有する N₂18-3 でも N₂18-2 と同様の傾向が見られた。さらに、重希土類のイオンサイズ (radius; $\sim 0.98 \text{ \AA}$) により近い空孔径を有する 15 員環の N₂15-1 (radius; $0.86\text{--}0.92 \text{ \AA}$) も中希土類との錯体が最も安定になる。このように、これらのクラウンエーテル錯体の安定化に側鎖が関与していることは明らかであるが、鎖長が長く中心金属にフレキシブルに配位出来るため、今後錯体の構造について¹³C-n.m.r、EXAFS 等を用いた更なる検討が必要である。

クラウンエーテル-ユーロピウム (III) 錯体の水和状態

水溶液中のクラウンエーテル-ユーロピウム(III) 錯体の蛍光強度は時間と共に指数関数的な曲線を描いて減衰した (図 21)。ここで、縦軸は発光強度、横軸 t は時間である。得られた曲線を式 (18) でカーブフィッティングすることにより蛍光寿命 t_{obs} を求める。蛍光崩壊定数 k'_{obs} を式 (19) で定義すれば、錯体中の Eu(III) の内部水和数 $n'_{\text{H}_2\text{O}}$ は、水溶液中で測定された k'_{obs} の値を式 (20) に代入

することにより求めることが出来る⁴⁵。ただし、蛍光励起状態の消光過程へのエーテル酸素による影響は無視できるほど小さく、イオンの消光挙動は、主に金属イオンの励起エネルギーの、配位水分子の OH 振動へのエネルギー移動によるものである⁴⁶。

$$I = I_0 \exp (-t / t_{\text{obs}}) + C \quad (18)$$

$$k'_{\text{obs}} = 1 / t_{\text{obs}} \quad (19)$$

$$n'_{\text{H}_2\text{O}} = 1.07 k'_{\text{obs}} - 0.62 \quad (20)$$

水溶液中の全ユーロピウム濃度に占める、Eu(III)-クラウンエーテル錯体のモル分率 R は、次の (21) 式で表すことができる。

$$R = \{ \alpha - (\alpha^2 - 4\beta^2 [\text{Eu}^{3+}]_{\text{tot}} [\text{CE}]_{\text{tot}})^{1/2} \} / 2\beta [\text{Eu}^{3+}]_{\text{tot}} \quad (21)$$

ただし $\alpha = 1 + ([\text{CE}]_{\text{tot}} + [\text{Eu}^{3+}]_{\text{tot}})\beta$ で、添字の "tot" は、添加した初期濃度である。

Eu(III)-クラウンエーテル錯体中の Eu(III) の内部水和数 $n^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ は、 $n'_{\text{H}_2\text{O}}$ vs. R の R = 1 への外挿によって求めた。表 4 にそれぞれのクラウンエーテルにおける、 k'_{obs} 、R、 $n'_{\text{H}_2\text{O}}$ 及び計算した $n^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ を示す。錯生成していない Eu(III) の水和数は 9.0 ± 0.5 であり、文献値⁴⁵ とよく一致した。18C6- Eu(III) 錯体の水和数 $n^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ は 5.2 であり、Eu(III) とおよそ 4 つのエーテル酸素が強く結合しており、効率的に 18C6 によって取り囲まれていることが分かった。

一般に中心金属イオンの水和数は、内圏配位型の IS-ACE の場合、金属イオンとの結合サイトが増加し、結合が強くなればなるほど減少すると予想される。しかし本研究のデータは逆の傾向を示した。つまり 18 員環のクラウンエーテルと Eu(III) との錯形成に関して、ベンゼンスルホン酸基の数が増えるにつれて $n^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ が増加する、すなわち $n^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ は金属錯体の安定性の増大と共に増加するという傾向を示した。また、モノスルホン化クラウンエーテル系では $n^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ (SB18C6) < $n^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ (SB15C5) < $n^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ (SB12C4) の順に増加し、log β 値の増加傾向と一致した。ジスルホン化クラウンエーテル系においてもほぼ同様の傾向となった。

クラウンエーテル-ユーロピウム(III)錯体の蛍光スペクトル

水溶液中における Eu(III) クラウンエーテル錯体の蛍光スペクトルのピーク位置は、図 2-2 に示すようにクラウンエーテルの有無及びその種類には依存しなかったが、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (616 nm) 及び $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (592 nm) 発光 (エネルギーギャップの理論値を表 5 に示す) の相対的強度比に変化が見られた。これは中心金属イオンに対する配位環境の違いによるものであることが報告されており、金属錯体の対称性が低下すると、616 nm における蛍光スペクトルの強度が増大することが知られている。対称性の低い錯体の系でさえ、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 遷移は、その磁気的双極子の性質を保ち、放射遷移のしやすさはその配位子の環境にほとんど影響されない。しかし、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移は電気的雙極子としての性質が大きく、配位環境の変化を非常に受けやすい^{47,48}。 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ における蛍光強度との見かけの相対強度比 (実測値) を P' とすると、

$$P' = I'_{616\text{nm}} / I'_{592\text{nm}} \quad (22)$$

で表される。但し、 I' はおのこの波長におけるピーク面積である。

ここで、式(21)で求めたモル分率 R を用いると、Eu(III)-クラウンエーテル錯体の真の相対強度比 $P_{(CE)}$ は、式(23)から求めることが出来る。

$$P' = P_{(Eu^{3+})} \cdot (1-R) + P_{(CE)} \cdot R \quad (23)$$

である。ただし、実験により求めた水和ユーロピウムイオンの相対強度比は、 $P_{(Eu^{3+})} = 0.30$ であった。クラウンエーテルを添加したときの $P_{(CE)}$ 値を表5に示す。 $P_{(18C6)} = P_{(Eu^{3+})} = 0.30$ であることから、Eu(III)の対称性を低下させることなく空孔内に取り囲まれていると考えられる。1つのベンゼンスルホン酸基を有するSB18C6では、 $P_{(SB18C6)} = 0.57$ と大きくなった。これはEu(III)イオンとベンゼンスルホン酸基との相互作用により、18C6錯体よりも対称性が低下したためであろう。しかし、BSDB18C6錯体では逆に $P_{(BSDB18C6)} = 0.48$ と小さくなり、配位対称性はSB18C6錯体よりも向上していることが分かった。また、 $P_{(BSDB24C8)}$ 、 $P_{(BSDB21C7)}$ は、 $P_{(BSDB18C6)}$ よりも大きかった。さらに $P_{(SB18C6)}$ は、 $P_{(SB15C5)}$ とほぼ同じであり、 $P_{(SB12C4)}$ よりも小さかった。このことから、18員環系のクラウンエーテルよりもより大きなあるいは小さな空孔と、ベンゼンスルホン酸基とに起因する相互作用により、対称的な配位がしにくくなるものと考えられる。

錯体の安定性を支配する因子

これらの金属イオンと一つ或いは二つの結合サイトを有するArmed-クラウンエーテルによる異常な安定性は、基本的に2つの因子に分類できる、すなわち (1) 金属

イオンと中性酸素ドナーとの間のイオン-双極子相互作用; (2) 金属イオンとベンゼンスルホン酸基との間の長距離相互作用である。

イオン-双極子間の相互作用は、金属イオンへのクラウンエーテル酸素原子の直接的な配位であり、いわゆる"内圏型"相互作用である。しかし水溶液中における錯形成機構を考えると、3価のイオンにおける水和エネルギーが大きいことから(3)クラウンエーテル酸素が配位し得るための金属イオンの脱水和エネルギーをも考慮しなければならない。また、(1)と(2)の寄与の程度は、(4)錯体を形成するためのクラウンエーテル環とベンゼンスルホン酸基の立体的な因子に依存している。ここで、クラウンエーテル環とベンゼンスルホン酸基があらかじめ一分子内に含まれていることが生成する錯体の安定性に大きく作用している。実際、ベンゼンスルホン酸と18C6を共存させて同様な実験を行った結果、ベンゼンスルホン酸 (0.1 mol dm^{-3}) による錯体安定性への協同効果的な寄与は無視できるくらい小さいことが分かった。

蛍光寿命により測定した Eu(III) の内部水和数 $n^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ 及び蛍光スペクトルの結果から、考える Eu(III)-クラウンエーテル錯体の模式図を図 2 3 に示す。ここで、 β が大きくなるほどスルホン酸基との相互作用が増加するため、Eu(III) はその錯体中でクラウンエーテル環平面からより遠い距離に位置することになり、より大きな $n^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ を有すると仮定した。蛍光スペクトルの結果(配位対称性)も、これらの錯体モデルを支持している。

SB18C6 及び BSDB18C6 と錯形成している Eu(III) イオンはベンゼンスルホン酸基によりキャビティの外側に引っ張られる。錯体の全安定性は $\beta(18\text{C6}) < \beta(\text{SB18C6}) < \beta(\text{BSDB18C6})$ となるが、水和水の数は $18\text{C6}(5.2) < \text{SB18C6}(6.9) < \text{BSDB18C6}(7.2)$ と増加する。すなわちエーテル酸素ドナーと Eu(III) の相互作用の度合いが $18\text{C6} > \text{SB18C6} > \text{BSDB18C6}$ の順に大きいということである。この傾向は錯体安定性への

寄与が、Eu(III)- エーテル酸素ドナーとの相互作用よりもEu(III)- ベンゼンスルホン酸基間の相互作用の方がより大きいことを示唆している。モノスルホン化クラウンエーテル系においては、その空孔の大きさから予想されるように、 $n^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ は SB18C6 (6.9) < SB15C5 (7.1) < SB12C4 (8.0) の順に増加する。実際、15C5 の生成定数は得られない ($\Delta p\text{H}_{1/2} < 0.02$) ほど低い。しかし錯体の安定性は、 $n^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ と同じ傾向で増加する。これらの結果は空孔径から予想される傾向とは大きく異なる。SB15C5 や SB12C4 の場合には、Eu(III)は空孔に包接されておらず、環の外側に位置していると考えられる。一方、ジスルホン化クラウンエーテル系では、錯体の安定性の傾向は BSDB18C6 < BSDB21C7 < BSDB24C8 と変化した。あまり顕著な変化ではなかった。エーテル酸素ドナーの結合力は、ほとんど変化のない $n^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ から予想されるようにほぼ等しいと考えてよい。環の大きさがより大きくなるにつれて、環のコンホメーションはより柔軟になり、ベンゼンスルホン酸基が中心金属により近づくことが可能になることも原因の一つと考えられ、金属イオンとベンゼンスルホン酸基の長距離相互作用の安定性への寄与は、環の大きさの適合性による寄与よりも顕著であるといえるだろう。

図18に見られるように、 β は全てのクラウンエーテルに対し、原子番号の増大と共に徐々に減少していくという傾向が見られた。この系統的な傾向は、スルホン酸基とそれぞれの希土類金属間の安定性の相違によるものであると考えられる。しかし、もし軽/重希土-クラウンエーテル錯体間の安定性の差がベンゼンスルホン酸基と希土類金属との結合力の差によってもたらされているとすれば、18C6、SB18C6を用いたときの β - $1/r$ プロットは異なった傾向を示してよいはずである。このように考えると、上述のような全ての希土類金属の β に一樣に見られる系統的な傾向は、スルホン酸基と金属イオンとの結合力の差によるものだけではなく、環の

歪みや金属イオンがクラウンエーテル環と結合するときの脱水和エネルギーをも考慮する必要があると思われる。

これまでに水和エネルギーに関する多くの報告例がある。初期の研究においては、Stokes が静電的モデルからイオンの水和自由エネルギーを計算し⁴⁹、それらの値が実測値⁵⁰とよく一致することを示した。 La^{3+} のような軽希土類イオンの水和自由エネルギーは、電荷密度の大小により、重希土を代表する Y^{3+} のようなイオンのそれよりも小さい。(La^{3+} , 3.28(calc) and 3.31(obs); Y^{3+} , 3.55 (calc) and 3.65 (obs) (10^3 kJmol^{-1}))。その他最近の研究では、Hartree-Fock や MP2 calculations などの計算による水和水の研究例もあるが⁵¹、どれも上で述べた傾向を示している。もし、どの希土類金属についても、あるクラウンエーテルとの相互作用に必要な脱水和の水分子の個数が同じであると仮定すれば、軽希土イオンの方が重希土イオンよりも脱水和エネルギーは小さいだろう。

また、著者はクラウンエーテルの種類によりその安定化の傾向に違いが生じると考えていたが、全てのクラウンエーテルが同様の傾向を示した。つまり、ベンゼンスルホン酸基と希土類金属との距離の違いは顕著に現れておらず、それらの距離が、静電効果による錯体安定性の差異を厳密に支配しているとは考えにくい。

(Appendix 参照)

3-2 スルホン化クラウンエーテルとアルカリ土類金属イオンの水溶液内錯形成

反応⁵²

3-2-1 実験

0.05 mol dm⁻³ HPMBP のシクロヘキサン又はベンゼン抽出系において、協同抽出剤として 0.01 mol dm⁻³ TOPO を添加した。水相にはマスキング剤として 0.03 mol dm⁻³ SB18C6、 1×10^{-4} mol dm⁻³ アルカリ土類金属、緩衝剤として 0.01 mol dm⁻³ の酢酸が含まれている。pH は塩酸又はテトラメチルアンモニウム水酸化物により調整した。テトラメチルアンモニウム臭化物によりイオン強度を 0.12 とした。25 ± 1 °C で 1 時間振とうしたところ抽出平衡に達した。

3-2-2. 結果と考察

スルホン化クラウンエーテルとアルカリ土類金属との生成定数

水相中での SB18C6 とアルカリ土類金属イオン (Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II)) との生成定数 β を、HPMBP, TOPO-シクロヘキサン/水系、ベンゼン/水系におけるアルカリ土類金属イオンの分配比に及ぼす水相中に添加した SB18C6 の影響から決定した。ここで、SB18C6 に対するシクロヘキサン/水間、ベンゼン/水間の分配比は極めて低く、それぞれ $10^{-4.99}$ 及び $10^{-4.53}$ であった。有機相中へのアルカリ土類金属-クラウンエーテル、アルカリ土類金属-HPMBP-クラウンエーテル錯体等の抽出への関与は無視できる。

アルカリ土類金属イオン (M^{2+}) の HPMBP (HA) 及び TOPO (L) による協同抽出系において、抽出平衡式と抽出平衡定数 $K_{ex,L}$ は、式 (5) 及び (6) (2-2-1a 参照) のように表すことが出来る。また、クラウンエーテルの非存在下、存在下において、金属イオンの分配比 D^0 及び D は、式 (7)、(8) のように表せる。

抽出された錯体に付加した TOPO の数 s は、Mg(II), Ca(II), Sr(II) で 2、Ba(II) で

3である。図24に SB18C6 (0.03 mol dm^{-3}) の (a)非存在下、(b)存在下での 0.05 mol dm^{-3} HPMBP 及び 0.01 mol dm^{-3} TOPO によるシクロヘキサン及びベンゼンへのアルカリ土類金属の抽出結果を示す。得られたプロットの傾きは、ほぼ2になり、式(7)及び(8)における水素イオン濃度のべき数と一致した。また、図25に示すように SB18C6 の濃度が増加するにつれて、 $\log D^0/D$ vs. $\log [\text{SB18C6}]$ のプロットの傾きは増加し、SB18C6 の高濃度領域で Sr(II)、Ba(II) に関して傾き1となった。 β の値は、式(9)に基づいて非線形最小二乗法により計算し、それを表6に示した。得られた値は、Benzo-18-crown-6 の値とほぼ同様であった⁵³。希土類金属(III)との錯形成において観測された静電効果による錯体の安定化はアルカリ土類金属(II)では顕著に見られなかった。

アルカリ土類金属の抽出系においては、スルホン化クラウンエーテルを添加した場合、シクロヘキサン及びベンゼン系におけるマス킹効果の顕著な差は観察されなかった。このことから、水相中のスルホン化クラウンエーテルによる錯形成反応は、2-2-1bで見られたような有機溶媒の種類による影響を受けないことが分かった。

3-3. スルホン化クラウンエーテルの金属イオンに対するマス킹効果

希土類金属、アルカリ土類金属の抽出系において、スルホン化クラウンエーテルを添加した場合と、添加しない場合の2つの金属イオン間の分離係数 SF 、 SF^0 は、次の式で表すことができる。

$$SF = \log (D_{M1}/D_{M2})$$

$$SF = \log (K_{ex,L,M1}/K_{ex,L,M2})(\beta_{M2}/\beta_{M1}) \quad (24 a)$$

又は

$$= \log (K_{ex,L,M1}/K_{ex,L,M2})[TOPO]_0^{s1-s2} (\beta_{M2}/\beta_{M1}) \quad (24 b)$$

$$SF^0 = \log (D^0_{M1}/D^0_{M2})$$

$$SF^0 = \log (K_{ex,L,M1}/K_{ex,L,M2}) \quad (25 a)$$

又は

$$= \log (K_{ex,L,M1}/K_{ex,L,M2})[TOPO]_0^{s1-s2} \quad (25 b)$$

式 (24) と (25) の比較から、クラウンエーテルを添加することにより分離係数が $\log(\beta_{M2}/\beta_{M1})$ の分だけ向上することが分かる。但し、b 式は TOPO を含む抽出系に適用される。アルカリ土類金属及び希土類金属における分離係数をそれぞれ表 6 及び 7 に示す。

アルカリ土類金属の抽出系においては、SB18C6 を添加した場合、シクロヘキサン及びベンゼン系において、水相中でほぼ同程度のマスキング効果が観察された。しかしクラウンエーテルを添加しない場合、特に Ca / Sr 間でベンゼン系の方がシクロヘキサン系に比べ分離係数が高いことから、SB18C6 をベンゼン系で用いた場合の方が相互分離能はより高くなることが分かった。(上述のように 18C6 はベンゼン相への分配が大きく、協同効果剤としても作用するため逆に見かけの分離係数は低下した。このためベンゼンを抽出溶媒として用いることができなかった。) スルホン化クラウンエーテルは水溶性が極めて高く、有機溶媒を選ばないため、マスキング剤としての応用範囲は広い。

希土類金属の系では、スルホン化クラウンエーテルを添加した場合、ほぼ全て

の金属イオンに対してマスキング効果が観測され、特に重希土イオン間の分離係数が増加した。18C6を添加した場合、軽希土イオン間で分離の向上が見られたが、重希土間では水中でのクラウンエーテルとの錯形成が観察されず、分離は向上しなかった。また 15C5 を添加した場合、全希土類金属イオン間で分離は向上しなかった。

第4章. 結言

溶媒抽出法を用いた金属イオン（希土類金属・アルカリ土類金属）の相互分離において、イオンサイズ選択性の高い大環状化合物をマスキング剤として水相中に添加することにより、相互分離能がより向上することを見い出した。しかし大環状化合物の有機相への分配が無視できない系、例えばベンゼン/水系に 18C6 を添加した場合、18C6 は水相中でのマスキング効果に加えて、キレート抽出錯体に対する協同抽出剤としても機能するため抽出挙動は複雑になり、分離能の向上はあまり期待できない。従って有機溶媒を選ばないような、水溶性の極めて高い環状配位子及びその錯体の生成が必要であることが分かった。

新規に合成した強酸性で水溶性の高いスルホン化クラウンエーテル類は、アルカリ土類、希土類金属イオンと水溶液中で安定な錯体を形成し、キレート抽出錯体の安定性とは異なる特異的なイオンサイズ選択性を示した。特に、Ca(II)/Sr(II) 間、Sr(II) / Ba(II) 間、重希土類間の分離の向上にマスキング剤として有効であることが分かった。

水溶液中における希土類金属-スルホン化クラウンエーテル錯体の安定性は従来のサイズフィット効果では説明できなかった。そこで、時間分解レーザー誘起蛍光寿命測定法により金属イオンに直接配位した水分子の数を求め、さらに蛍光スペクトル測定により中心金属イオンの配位対称性について検討し、水溶液中でのクラウンエーテル錯体の構造を推定した。水中での錯体の安定化への寄与は、電荷密度の大きな3価金属イオンとベンゼンスルホン酸基の水を介した静電相互作用によるところが大きい。しかし錯体の安定化に対する側鎖の寄与と、クラウンエーテルの寄与を単純に足し合わせることは出来ない。言い換えると、側鎖による安定化とクラ

ウンエーテルによる安定化の影響力は、金属イオンと両者の三次元的な位置関係の上に成り立つ。OS-ACEであるスルホン化クラウンエーテルにおいて、ベンゼンスルホン酸基の役割は主に錯体の一様な安定化に寄与するものであり、金属イオン選択性を特徴づけている可能性は低いと考えられる。

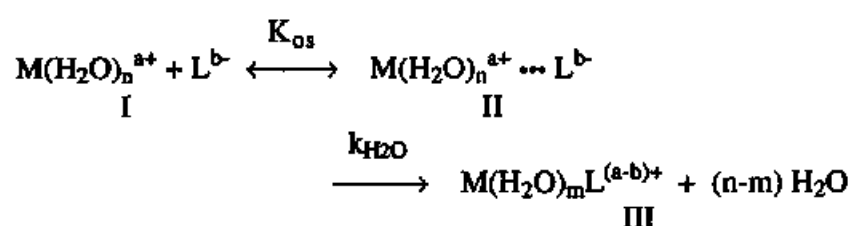
OS-ACE 錯体の選択性の発現を考えるに、特に水和は無視しえるパラメータではないだろう。希土類金属イオンと水との相互作用はイオン-双極子相互作用であり、金属イオンとエーテル酸素の相互作用と同程度の結合エネルギーを持つものと考えられるため、錯体の生成に際しての脱水和過程は重要である。また、イオン-イオン相互作用の大きな結合エネルギーが支配的な IS-ACE 錯体においても、特に3価のイオンを取り扱う場合には、水和のパラメータに注意を払う必要があると思われる。

スルホン化クラウンエーテルの錯形成反応は、水相中でのイオン選択的マスキングのみならず、錯体化学としても興味深い。例えば、金属蛋白質の多くの構造解析の研究において、Mg(II)イオンに極性残基が直接配位せず、水分子を介して結合しているような部分が見られる。これらの相互作用は蛋白質の活性や構造保持という観点から、重要な役割を担っていると考えられる。また、イオン選択性電極への応用、膜輸送による分離・濃縮、同位体分離等、種々の溶液内反応を利用した多くの分野において、より高度な機能を有する配位子の設計に、OS-ACEの概念を生かすことが出来るであろう。

Appendix

金属イオン選択性に及ぼす間接配位型官能基の影響

1962年に Eigen らは金属イオンと種々の陰イオンとの錯形成反応を超音波吸収法を用いて研究した⁵⁴。その結果、錯形成反応は一般に次のように進行することを示した。



I から II、II から I への反応は水和金属イオンが水分子を介して配位子と会合している外圏型錯体 (outer-sphere complex) の会合反応である。そしてこの反応は拡散律速で非常に速い反応である。II から III への反応は外圏型錯体から内圏型錯体 (inner-sphere complex) への反応、すなわち金属イオンに配位している水分子が置換される過程である。II から III への反応は配位子の種類によらず、金属イオンに特徴的であり、この反応過程は水和金属イオンから水分子が脱離する段階が律速段階であること示す。 K_{os} は Fuoss の式⁴² (2.6) から評価できる静電的な因子で決まる外圏型錯体の会合定数である。

$$K_{os} = (4\pi N a^3 / 3000) e^{-U(a)/KT} \quad (2.6)$$

ここで、 $U(a) = \{ (z_1 z_2 e^2 / a\epsilon) - (z_1 z_2 e^2 \kappa / \epsilon(1 + \kappa a)) \} \cdot 9 \times 10^{11}$

$$\kappa^2 = (8\pi N c^2 e^2 I / \epsilon K T) \times 10^{-12}$$

N: アボガドロ数

a: イオン間距離 (cm)

K: ボルツマン定数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)

T: 絶対温度 (K)

e: 電子の電荷 ($1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$)

ϵ : 比誘電率

c: 光速 ($3 \times 10^{10} \text{ cmS}^{-1}$)

I: イオン強度

z_1, z_2 : イオン電荷

さて、本論から、水溶液内におけるスルホン化クラウンエーテル/希土類金属錯体の安定化に、ベンゼンスルホン酸基と中心金属との外圏型相互作用が寄与しているものと考えられる。そこで、イオン会合により起こる事象に関して検討した Fuoss の式を参考にしてその相互作用、金属イオン選択性について検討してみた。

K_{os} はイオン間の距離 a に依存する。図 2-3 から考えられる分子模型を作成し、ベンゼンスルホン酸基の酸素ドナーと金属イオンの距離を推定したところ、およそ $4.5 \sim 6 \text{ \AA}$ であった。クラウンエーテル錯体の構造は金属イオン半径の減少に伴い連続的に変化すると考えられるが、スルホン酸基とランタニドイオン間の距離が、イオン半径の差（最も大きいものと小さいものでその差がおよそ 0.2 \AA ）程度であると仮定すると、例えば $a = 4.9 \text{ \AA}$ 、 5.0 \AA 及び 5.1 \AA の場合 ($z_1 = +3$ 、 $z_2 = -1$) の $\log K_{os}$ は、 0.54 、 0.56 そして 0.60 となる。従って、外圏型相互作用による錯体の安定化はイオン間の距離に殆ど依存しないと考えられる。また、この差は、実験により求めた錯形成定数 β の差(例えば SB12C4 に関して $\log \beta = 2.39$ (La), 0.79 (Yb)) よりもかなり小さい。このことから、Fuoss の式により、金属イオン選択性を(定性的にさえ)説明することは出来なかった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始過分な御指導、御鞭撻を賜りました京都大学化学研究所松井正和教授、梅谷重夫助教授に衷心より御礼申し上げます。

分光法による測定、溶媒抽出実験等に関する多くの貴重なご助言を頂きました日本原子力研究所 吉田善行博士、木村貴海博士を始めとする先端基礎研究センターアクチノイド溶液化学研究グループの皆様に厚く御礼申し上げます。

また、数々の御指導、御助言、激励のお言葉を頂戴した先生、先輩方、そして学友に深く感謝の意を表します。

引用文献

- (1) Izatt, R. M.; Pawlak, K.; Bradshaw, J. S.; Bruening, R. L. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721.
- (2) Gokel, G. W.; Goil, D. M.; Minganti, C.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6786.
- (3) Ensor, D. D.; Shah, A. H. *Solv. Extr. Ion Exch.* **1984**, *2*, 591.
- (4) Okada, T. *Analyst* **1993**, *118*, 959.
- (5) Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6700.
- (6) Dishong, D. M.; Diamond, C. J.; Cinoman, M. I.; Gokel, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 586.
- (7) Gatto, V. J.; Gokel, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8240.
- (8) Tsukube, H.; Adachi, H.; Morosawa, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, *89*, 89.
- (9) Zhang, X. X.; Bordunov, V. A.; Bradshaw, S. J.; Dally, K. N.; Kou, X.; Izatt, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11507.
- (10) Chang, C. A.; Rowland, M. E. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3866.
- (11) Brücher, E.; Györi, B.; Emri, J.; Solymosi, P.; Sztanyik, B. L.; Varga, L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 574.
- (12) Dutton, P. J.; Fyles, T. M.; McDermid, S. J. *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 1097.
- (13) Fyles, T. M. *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1338.
- (14) Cacheris, W. P.; Nickle, S. K.; Sherry, A. D. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 958.
- (15) Tang, J.; Wai, C. M. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 3233.
- (16) Shukla, J. P.; Jeon, E. G.; Knudsen, B. E.; Pugia, M. J.; Bradshaw, J. S.; Bartsch, R.

- A. Thermochim. Acta* **1988**, *130*, 103.
- (17) Ungaro, R.; Haj, B. E.; Smid, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5198.
- (18) Izatt, R. M.; Nelson, D. P.; Rytting, J. H.; Haymore, B. L.; Christensen, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1619.
- (19) Frensdorff, H. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 600.
- (20) Live, D.; Chan, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3769.
- (21) Evans, D. F.; Wellington, S. L.; Nadis, J. A.; Cussler, E. L. *J. Solution Chem.* **1972**, *1*, 499.
- (22) Jensen, B. S. *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1668.
- (23) Umetani, S.; Matsui, M.; Tsurubou, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 914.
- (24) Tsurubou, S.; Mizutani, M.; Kadota, Y.; Yamamoto, T.; Umetani, S.; Sasaki, T.; Le, T. H. Q.; Matsui, M. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1465.
- (25) Izatt, R. M.; Terry, R. E.; Haymore, B. L.; Hansen, L. D.; Dally, N. K.; Avondet, A. G.; Christensen, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7620.
- (26) Hori, T.; Kawashima, M.; Freiser, H. *Sep. Sci. Technol.* **1980**, 861.
- (27) Sasaki, T.; Umetani, S.; Matsui, M.; Tsurubou, S. *Chem. Lett.* **1994**, 1195.
- (28) Sasaki, T. *unpublished data*
- (29) Sass, S.; Kaufman, J. J.; Cardenas, A. A.; Martin, J. J. *Anal. Chem.* **1958**, *30*, 529.
- (30) Umetani, S.; Sasayama, K.; Matsui, M. *Anal. Chim. Acta* **1982**, *134*, 327.
- (31) Meguro, Y.; Muto, H.; Yoshida, Z. *Anal. Sci.* **1991**, *7*, 51.
- (32) Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Nielsen, S. A.; Lamb, J. D.; Christensen, J. J. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 271.
- (33) Kashanian, S.; Shamsipur, M. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 203.

- (34) Sasaki, T.; Umetani, S.; Matsui, M.; Tsurubou, S.; Kimura, T.; Yoshida, Z. *Submitted to Inorg. Chem.*
- (35) Duyckaerts, G.; Dreze, P.; Simon, A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *13*, 332.
- (36) Izatt, R. M.; Lamb, J. D.; Christensen, J. J.; Haymore, B. L. *Inorg. Chem.* **1977**, *99*, 8344.
- (37) King, R. B.; Heckley, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3118.
- (38) Izatt, R. M.; Clark, G. A.; Lamb, J. D.; King, J. E.; Christensen, J. J. *Thermochim. Acta* **1986**, *97*, 115.
- (39) Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *Progress in Macrocyclic Chemistry*; New York, Chichester, Brisbane, Toronto, **1981**, Vol.2, 54.
- (40) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- (41) Nakani, B. S.; Hancock, R. D. *J. Coord. Chem.* **1983**, *13*, 143.
- (42) Fuoss, R. M. **1958**, 5059.
- (43) Chang, C. A.; Chang, P. H. L.; Manchanda, V. K.; Kasprzyk, S. P. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3786.
- (44) Chang, C. A.; Ochaya, V. O. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 355.
- (45) Kimura, T.; Choppin, G. R. *J. Alloys Comp.* **1994**, *213/214*, 313.
- (46) Lis, S.; Mathur, J. N.; Choppin, G. R. *Solv. Extr. Ion Exch.* **1991**, *9*, 637.
- (47) Richardson, F. S. *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 541.
- (48) Yatsimirskii, K. B.; Davidenko, N. K. *Coord. Chem. Rev.* **1979**, *27*, 223.
- (49) Stokes, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 979.
- (50) Noyes, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 513.
- (51) Hengrasmee, S.; Probst, M. M. *Z. Naturforsch.* **1991**, *46a*, 117.

- (52) Sasaki, T.; Umetani, S.; Le, Q. T. H.; Matsui, M.; Tsurubou, S. *Analyst* **1996**, *121*, 1051.
- (53) Takeda, Y.; Kohno, R.; Kudo, Y.; Fukada, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 999.
- (54) Eigen, M.; Tamm, K. *Z. Elektrochem* **1962**, *66*, 107.
- (55) Carnall, W. T.; Fields, P. R.; Rajnak, K. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4450.

Table 1. Some parameters for alkaline earths in the cyclohexane extraction system

					15C5		18C6 ^c		[2.2.2]	[2.2.2] ^e	[2.2.1]	[2.2.1] ^e
	$r(\text{\AA})^a$	$\log K_{\text{ex,L}}$	s^b	SF^o	$\log \beta$	SF	$\log \beta$	SF	$\log \beta$	$\log \beta$	$\log \beta$	$\log \beta$
Mg	0.72	0.80	2		—		2.25		—	<2	—	<2.0
				0.64		0.64		0.69				
Ca	1.00	0.16	2		—		2.30		—	4.4	7.04	6.95
				1.90		1.90		2.66				
Sr	1.18	-1.74	2		—		3.06		8.20	8.0		
				1.42		2.06 ^d		2.18 ^d				
Ba	1.35	-1.16	3		2.05		3.82		9.47	9.5		

^a Ionic radius for a coordination number of six. Taken from ref. 40. ^b Taken from ref. 30. ^c Taken from ref. 24.

^d At $[\text{TOPO}]_o = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ^e Taken from ref. 5.

Table 2. The partition coefficients of CE ($\log P_{CE}$) between organic and aqueous solution

	Cyclohexane	Benzene
15C5 ^a	-2.61	-0.93
18C6 ^a	-2.91	-1.31
DB18C6 ^a	1.18	3.02
DB24C8 ^a	0.97	3.20
SB12C4	< -4	-
SB15C5	< -4	-
SB18C6	-4.99	-4.53
BSDB18C6	< -4	-
BSDB21C7	< -4	-
BSDB24C8	< -4	-

^a Taken from Ref. 31.

Table 3. Log β of lanthanide(III)-crown ether complexes

Ln(III)	$r(\text{\AA})^a$	SB12C4	SB15C5	SB18C6	BSDB18C6	BSDB21C7	BSDB24C8	18C6	15C5
La	1.160	2.39 \pm 0.03	2.04 \pm 0.01	1.88 \pm 0.01	2.07 \pm 0.12	2.20 \pm 0.01	2.36 \pm 0.04	1.11 \pm 0.07	<0.2
Ce	1.143	2.42 \pm 0.02	1.98 \pm 0.01	1.84 \pm 0.09	2.01 \pm 0.08	2.27 \pm 0.01	2.39 \pm 0.02	1.21 \pm 0.09	<0.2
Pr	1.126	2.30 \pm 0.02	1.91 \pm 0.11	1.81 \pm 0.09	1.84 \pm 0.14	2.07 \pm 0.11	2.17 \pm 0.06	1.11 \pm 0.09	<0.2
Nd	1.109	2.39 \pm 0.02	1.81 \pm 0.01	1.66 \pm 0.01	1.88 \pm 0.06	2.14 \pm 0.02	2.20 \pm 0.05	0.94 \pm 0.06	<0.2
Sm	1.079	2.20 \pm 0.02	1.77 \pm 0.07	1.70 \pm 0.02	1.77 \pm 0.13	1.94 \pm 0.06	2.07 \pm 0.05	0.79 \pm 0.07	<0.2
Eu	1.066	2.17 \pm 0.02	1.66 \pm 0.02	1.59 \pm 0.04	1.63 \pm 0.07	1.88 \pm 0.03	1.94 \pm 0.10	0.50 \pm 0.03	<0.2
Gd	1.053	2.04 \pm 0.02	1.63 \pm 0.01	1.39 \pm 0.07	1.51 \pm 0.05	1.77 \pm 0.03	1.84 \pm 0.04	<0.2	<0.2
Dy	1.027	1.77 \pm 0.02	1.21 \pm 0.01	0.87 \pm 0.06	1.16 \pm 0.01	1.51 \pm 0.01	1.63 \pm 0.06	<0.2	<0.2
Er	1.004	1.31 \pm 0.02	1.00 \pm 0.01	0.71 \pm 0.06	1.06 \pm 0.04	1.31 \pm 0.01	1.35 \pm 0.08	<0.2	<0.2
Yb	0.985	0.79 \pm 0.02	0.50 \pm 0.01	<0.2	<0.2	0.71 \pm 0.01	0.71 \pm 0.05	<0.2	<0.2

^a Ionic radius for a coordination number of eight. Taken from ref. 40.

Table 4. Hydration state of Eu(III) complexes of crown ethers

CE	$n^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$	Decay constant k'_{obs} (ms^{-1}) and $n'_{\text{H}_2\text{O}}$		
SB12C4	8.0	8164.1 [0.88], 8.12	8372.1 [0.73], 8.34	8688.0 [0.39], 8.68
SB15C5	7.1	7911.0 [0.69], 7.85	7989.3 [0.47], 7.93	8123.8 [0.18], 8.07
SB18C6	6.9	7592.3 [0.65], 7.50	7989.8 [0.43], 7.93	8222.2 [0.15], 8.18
BSDB18C6	7.2	7967.5 [0.67], 7.91	8039.6 [0.45], 7.98	8526.7 [0.17], 8.50
BSDB21C7	7.3	7805.1 [0.79], 7.73	8041.8 [0.59], 7.99	8375.7 [0.25], 8.34
BSDB24C8	7.3	7977.7 [0.81], 7.92	8032.3 [0.62], 7.98	8161.3 [0.28], 8.11
18C6	5.2	8436.5 [0.14], 8.50	8551.8 [0.06], 8.53	8551.1 [0.02], 8.53

^a Number in [] is R.

Table 5. Excited state luminescence properties of europium ion (III)

Emitting state	Energy gap ^a ($\Delta E(\text{cm}^{-1})$)
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	16936
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	16268
	$P_{(\text{CE})}$
SB12C4	0.66
SB15C5	0.53
SB18C6	0.57
BSDB18C6	0.48
BSDB21C7	0.57
BSDB24C8	0.58
18C6	0.30
(aquo ion)	0.30

^a Calculated values in Ref 55.

Table 6. Log β and separation factors of alkaline earths (II) - SB18C6 complexes

	r(Å)	$\log \beta$			SF_{-Cy}	(+ SB18C6)	SF_{-Bz}	(+ SB18C6)
		SB18C6	B18C6 ^a	18C6				
Mg	0.72	1.14	-	2.25	0.64	0.76	0.48	0.56
Ca	1.00	1.54	-	2.30	1.84	2.46	2.50	3.22
Sr	1.18	2.19	2.41	3.06	1.40	2.32	1.74	2.60
Ba	1.35	2.87	2.90	3.82				

^a Taken from ref. 53.

Table 7. Separation factors of Ln(III) - crown ether complexes

	pH _{1/2}	<i>SF</i> ^o	(+ SB12C4)	(+ SB15C5)	(+ SB18C6)	(+ BSDB18)	(+ BSDB21)	(+ BSDB24)	(+ 18C6)	(+ 15C5)
La	2.51									
Ce	2.25	0.78	0.96	0.84	0.81	0.84	0.72	0.75	0.72	0.78
Pr	2.21	0.12	0.24	0.18	0.09	0.27	0.30	0.33	0.18	0.12
Nd	2.12	0.27	0.18	0.36	0.39	0.24	0.21	0.24	0.36	0.27
Sm	1.78	1.02	1.20	1.05	0.99	1.11	1.20	1.14	1.08	1.02
Eu	1.67	0.33	0.36	0.42	0.42	0.45	0.39	0.45	0.42	0.33
Gd	1.59	0.24	0.36	0.27	0.39	0.33	0.33	0.33	0.42	0.24
Dy	1.24	1.05	1.29	1.35	1.35	1.29	1.26	1.23	1.05	1.05
Er	1.03	0.63	0.87	0.75	0.69	0.69	0.78	0.84	0.63	0.63
Yb	0.73	0.90	1.17	1.08	1.02	1.17	1.20	1.23	0.90	0.90

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MA}_n]_{\text{o}} [\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}] [\text{HA}]_{\text{o}}^n}$$

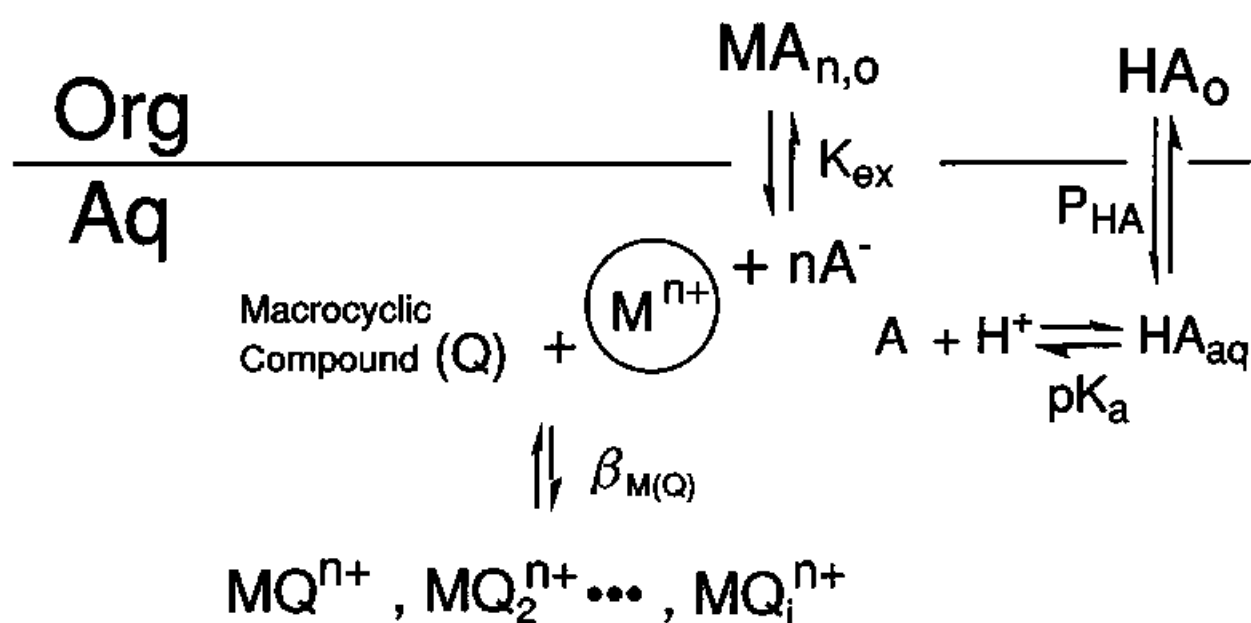
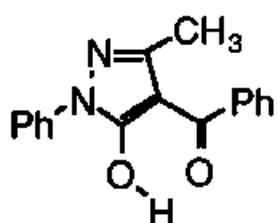
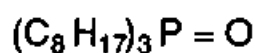


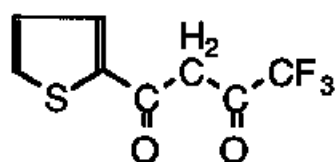
図1 水相に大環状化合物を添加した場合の抽出平衡の概念図



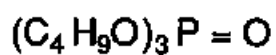
1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-
5-pyrazolone (HPMBP; 3.92)



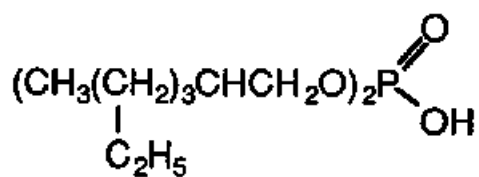
Tri-n-octylphosphine oxide
(TOPO)



Thenoyltrifluoroacetone
(TTA; 6,18)



Tributylphosphate
(TBP)



Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid
(D2EHPA)

図 2 a 抽出試薬の構造式及び酸解離定数 pKa

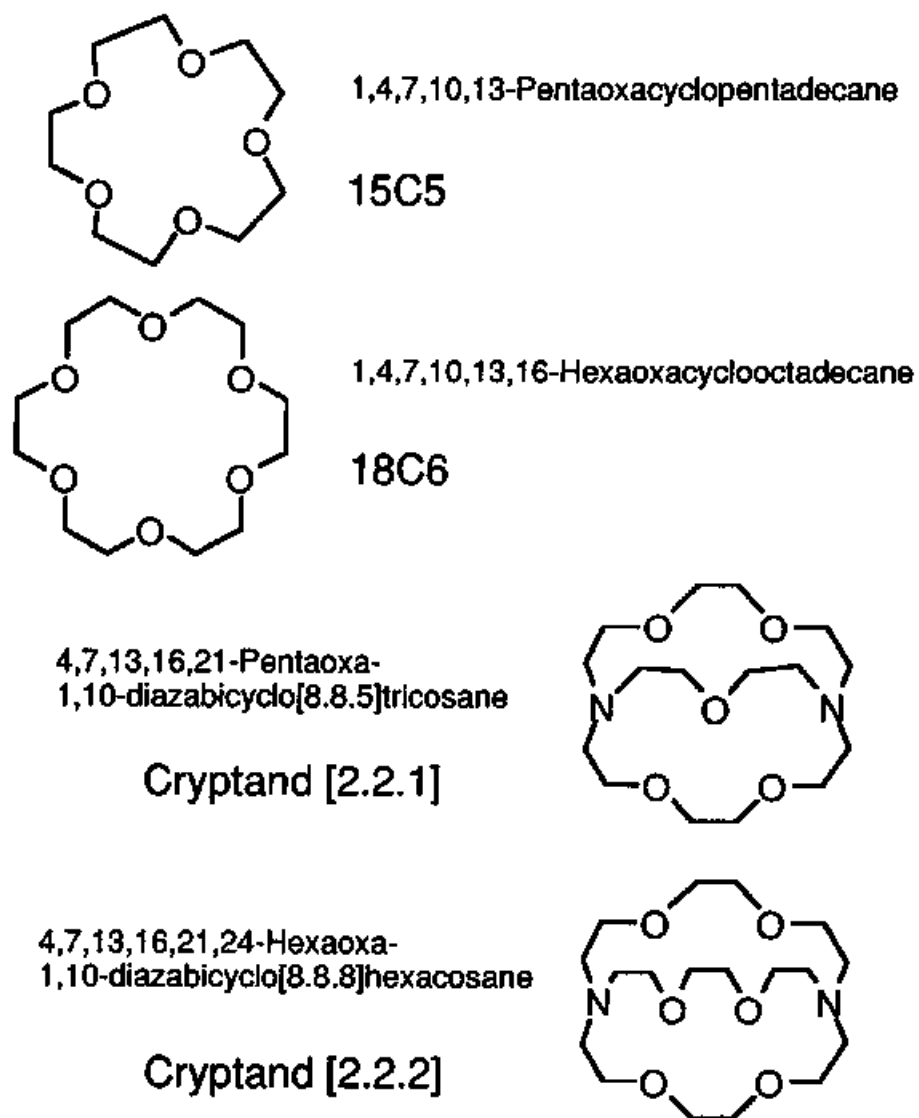


図 2 b マスキング剤として用いた既存の大環状化合物の構造式

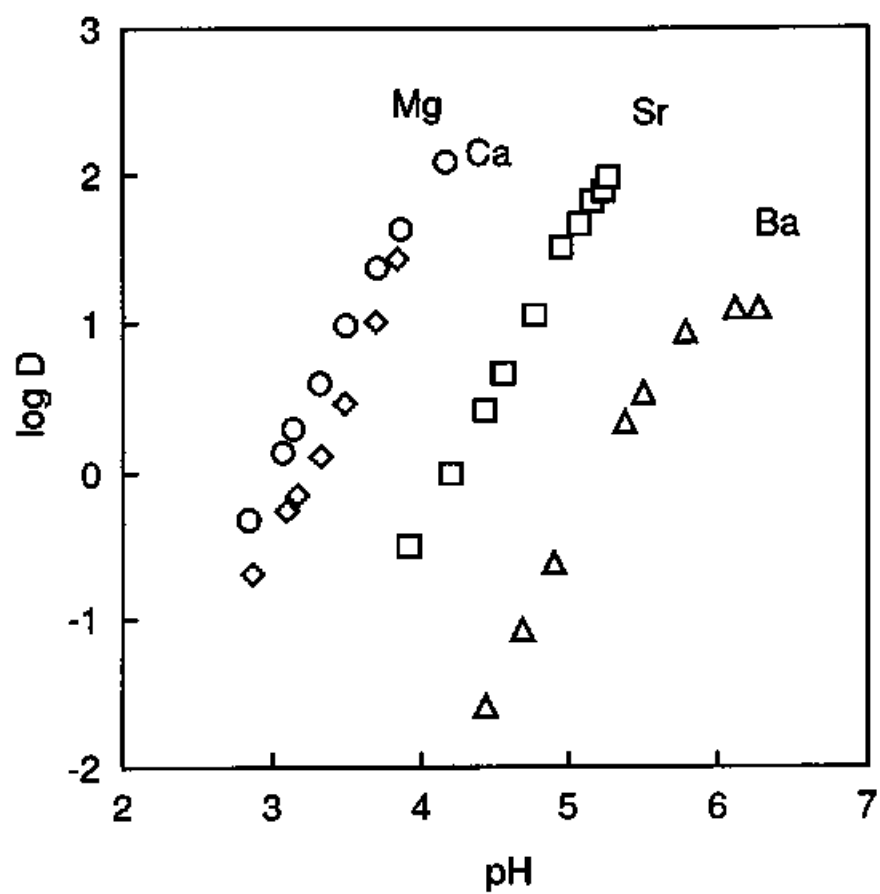


図3 15C5 (0.03 mol dm^{-3}) 存在下における、 0.05 mol dm^{-3} HPMBP 及び 0.01 mol dm^{-3} TOPO を含むシクロヘキサン中へのアルカリ土類金属イオンの抽出

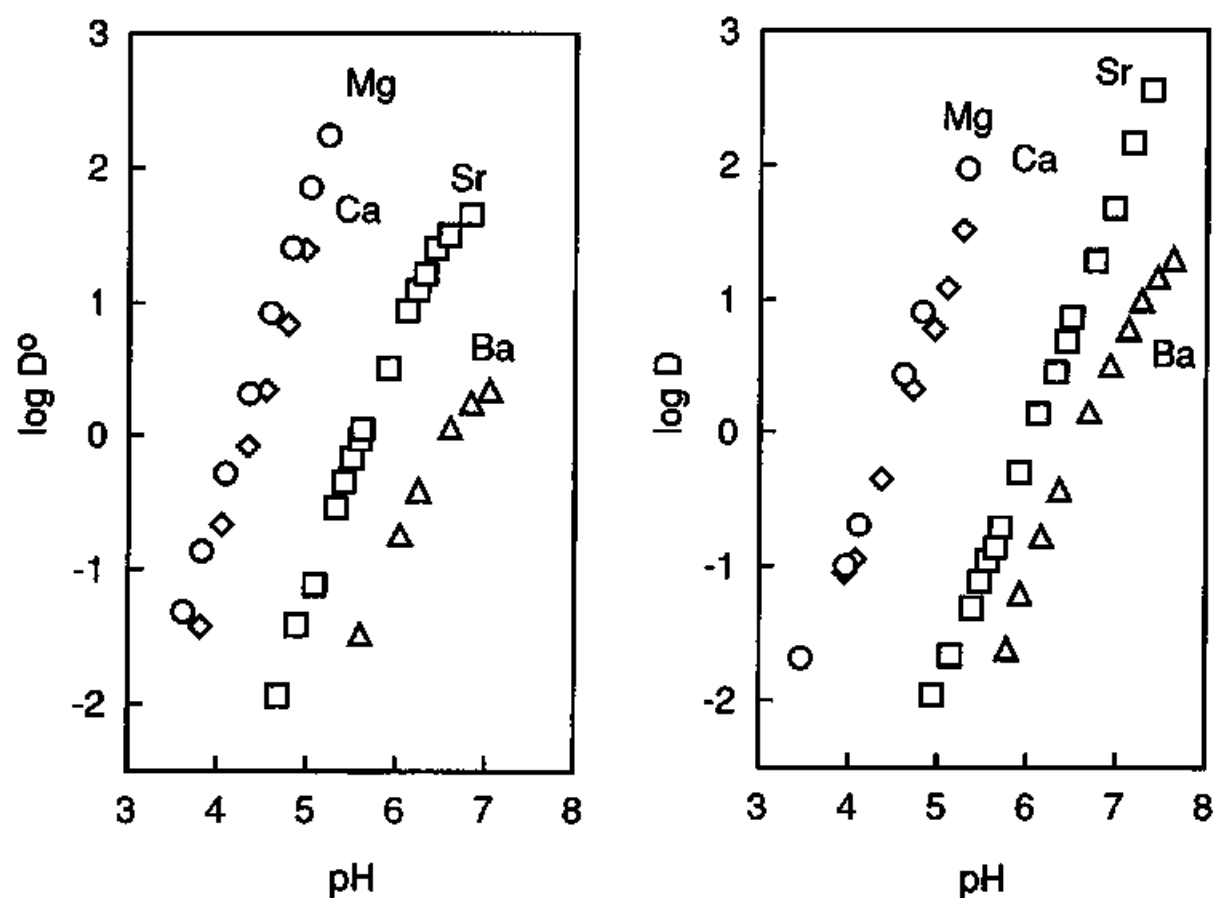


図4 18C6 (0.03 mol dm^{-3}) 存在下における、 0.05 mol dm^{-3} HPMBP 及び 0.01 mol dm^{-3} TOPO を含むベンゼン中へのアルカリ土類金属イオンの抽出

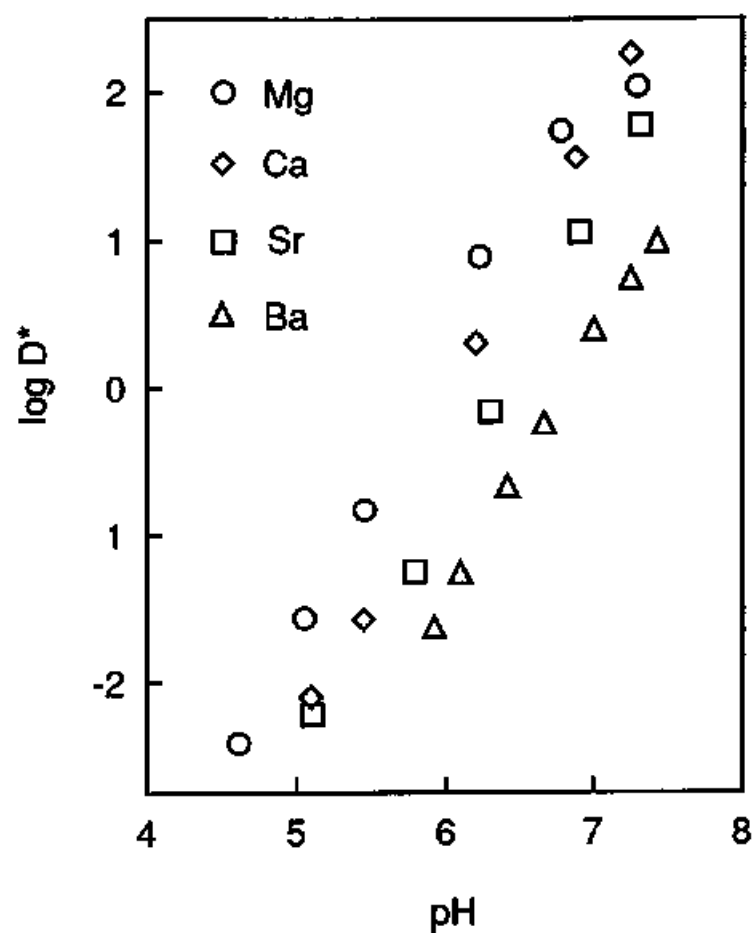


図5 HPMBP/18C6によるベンゼン相へのアルカリ土類金属イオンの抽出； $[\text{HPMBP}]_0 = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{18C6}] = 0.03 \text{ mol dm}^{-3}$

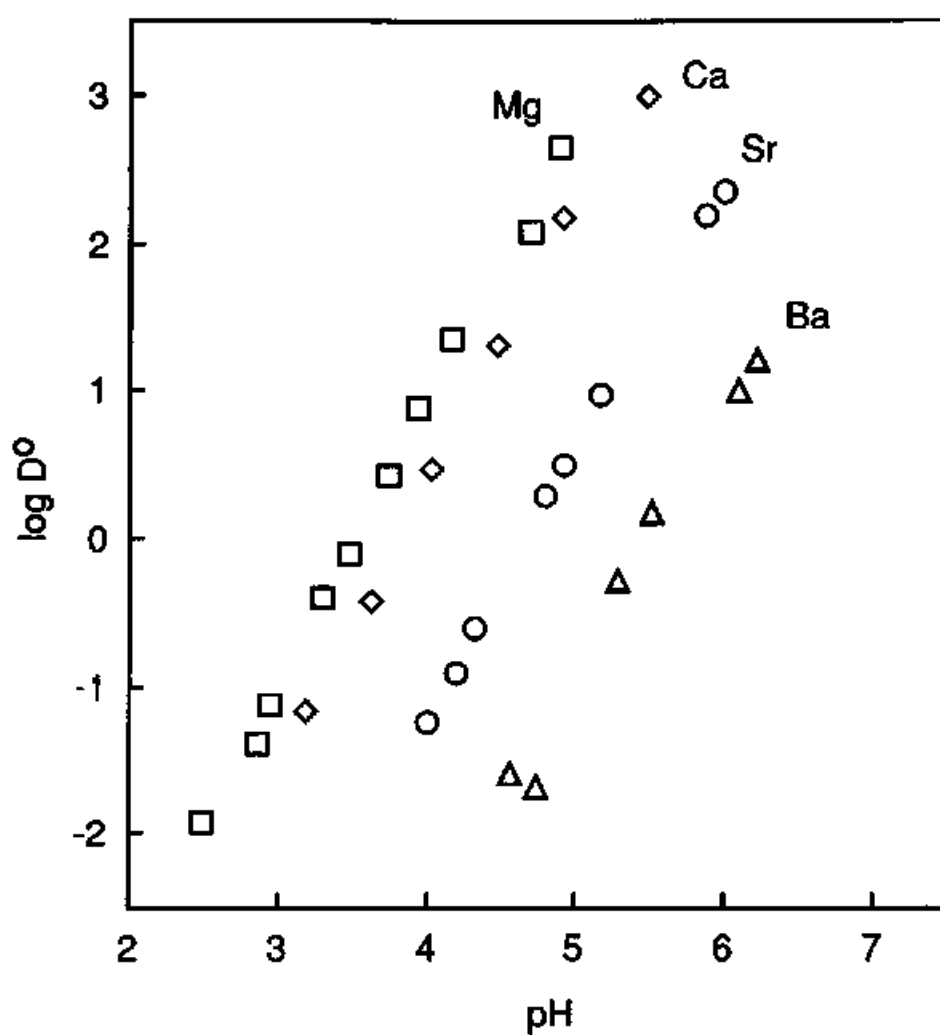


図 6 a 0.01mol dm^{-3} HPMBP 及び TOPO を含むシクロヘキサン中へのアルカリ土類金属イオンの抽出

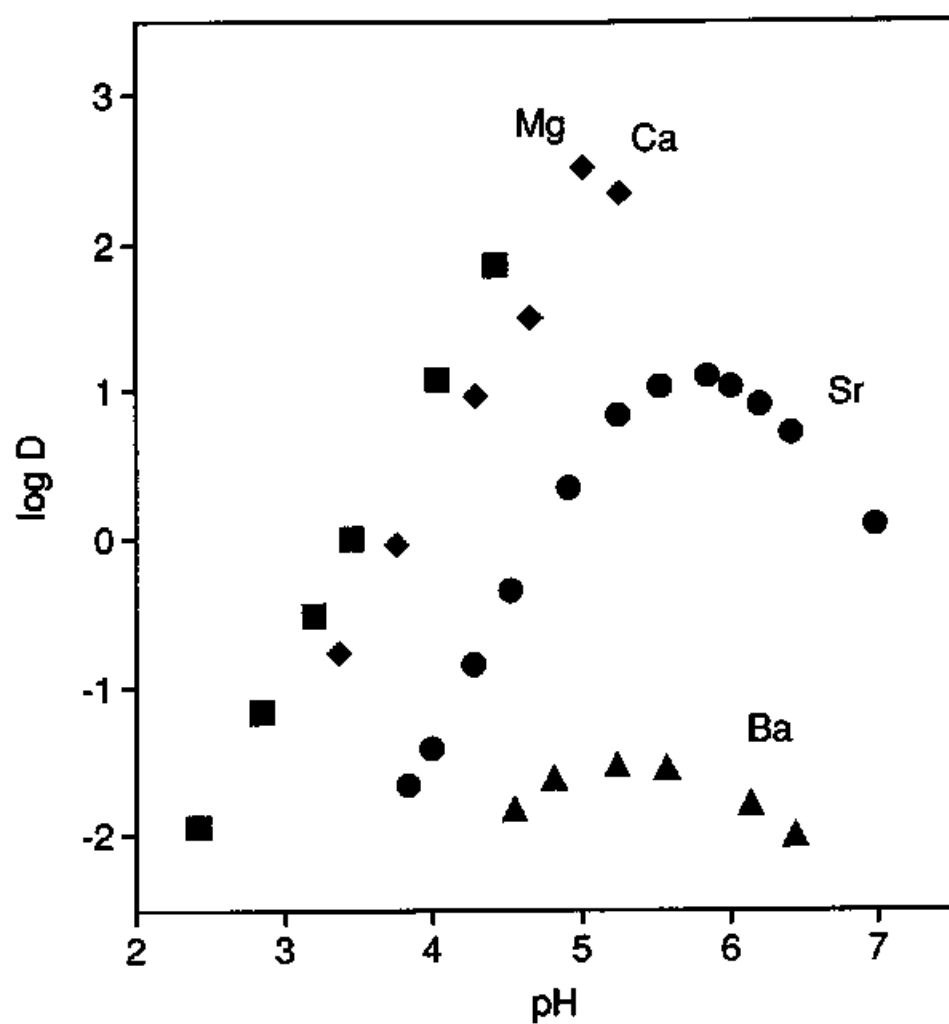


図 6b クリプタンド[2.2.2] (0.01 mol dm^{-3}) 存在下における 0.01 mol dm^{-3} HPMBP 及び TOPO を含むシクロヘキサン中へのアルカリ土類金属イオンの抽出

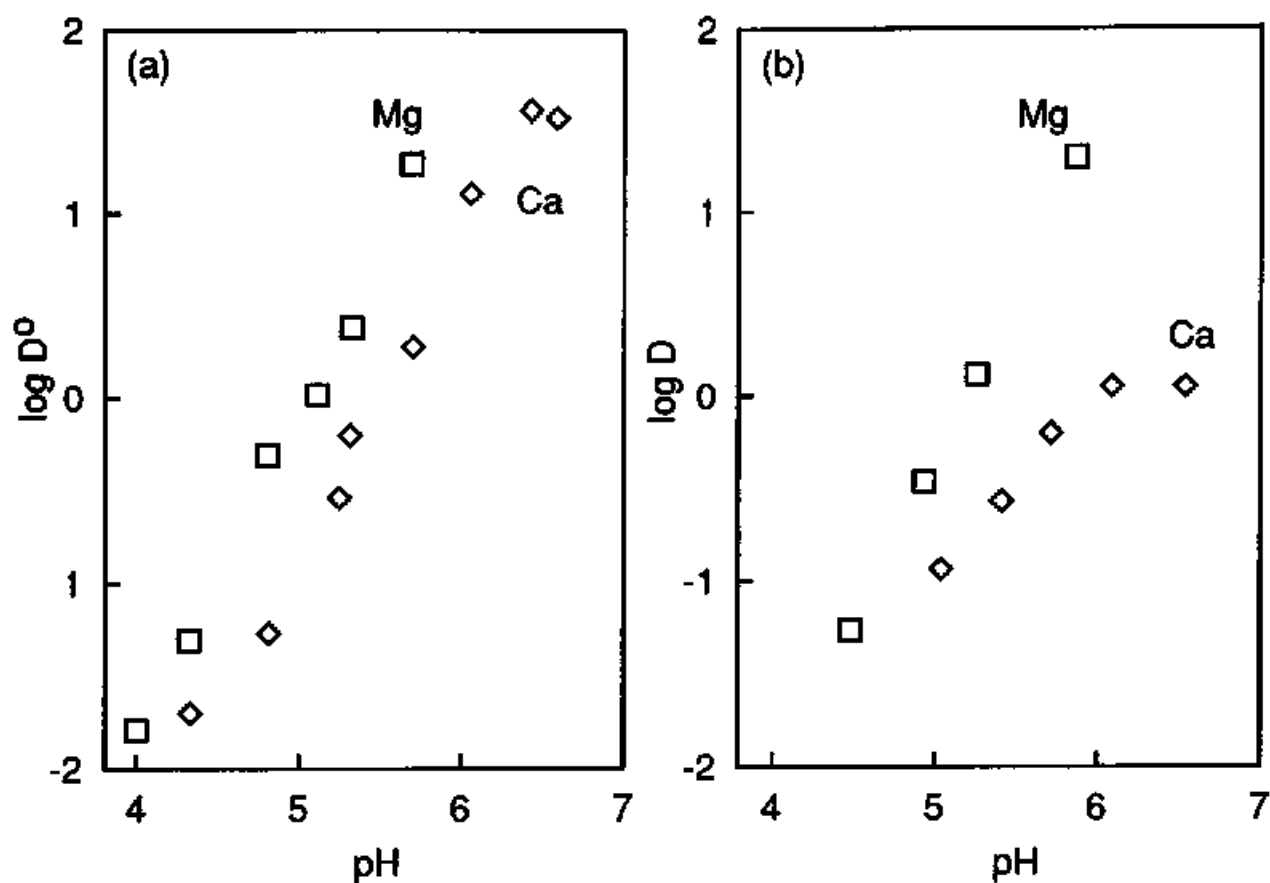


図7 クリプタンド[2.2.1] (0.01 mol dm^{-3})の (a)存在下, (b)非存在下における 0.01 mol dm^{-3} TTA 及び TBP を含むシクロヘキサン中への Mg(II), Ca(II) の抽出

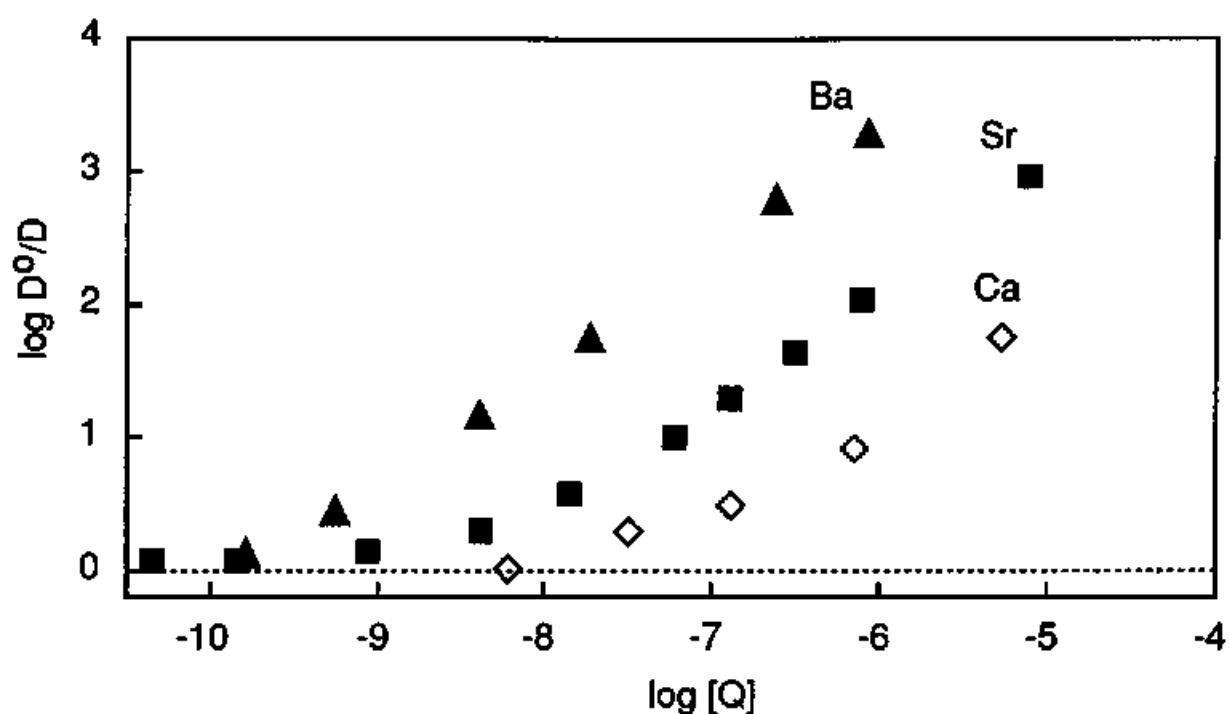


図8 $\log D^0/D - \log [Q]$ プロット ; (blank symbols) Cryptand [2.2.2]系 $[HPMBP] = [TOPO] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$,
(shaded symbols) Cryptand[2.2.1]系 $[TTA] = [TBP] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ in cyclohexane

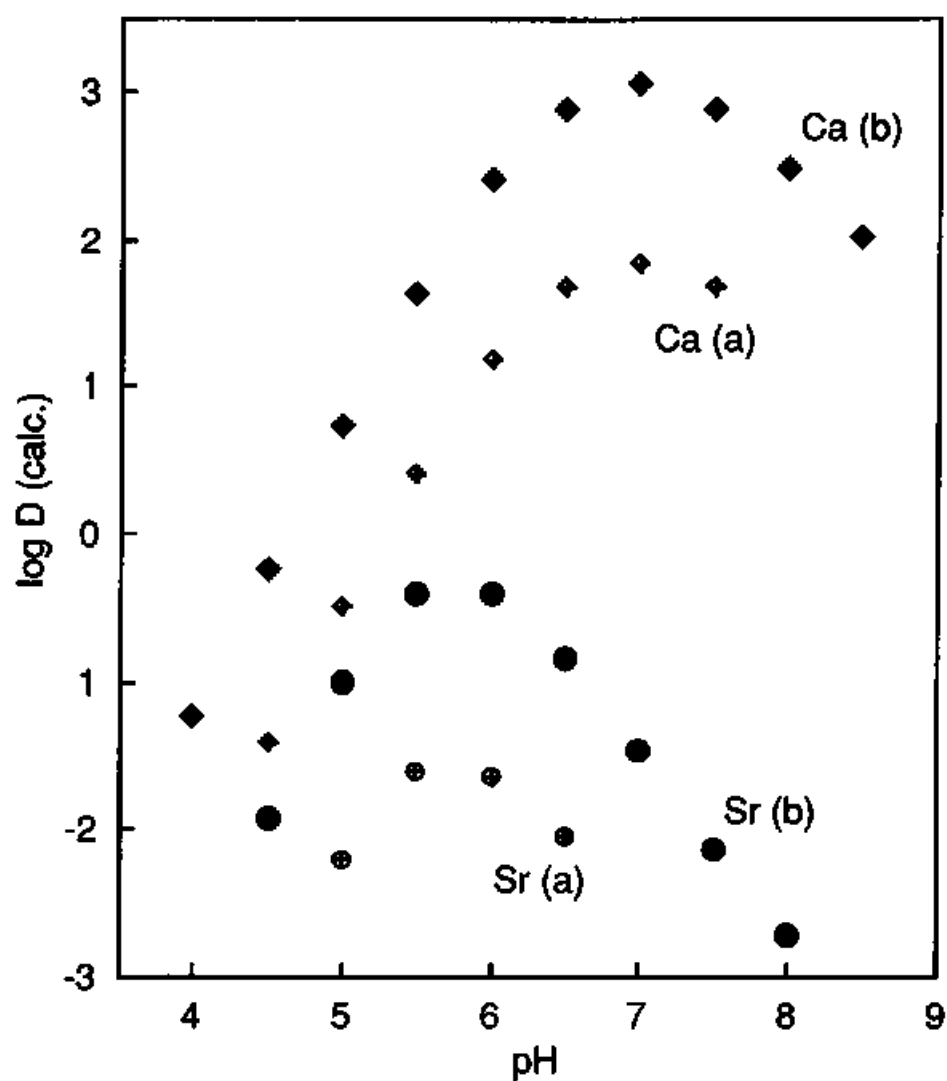


図9 式(13)に基づき計算された log D - pH 抽出曲線 ;
 条件(a) $[\text{HPMBP}]_0 = [\text{TOPO}]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Cryptand}[2.2.2]] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$,
 条件(b) $[\text{HPMBP}]_0 = [\text{TOPO}]_0 = 4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Cryptand}[2.2.2]] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

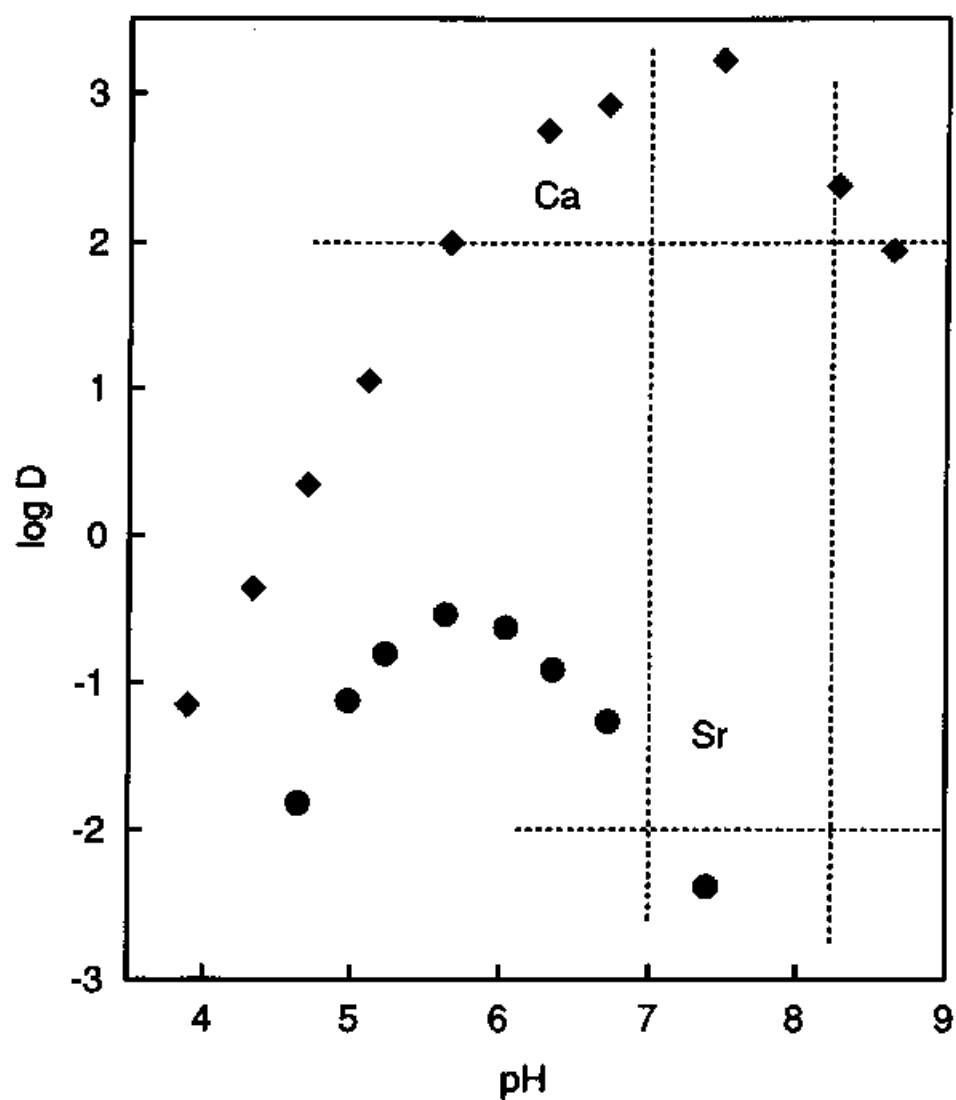


図10 クリプタンド[2.2.2] (0.01 mol dm^{-3}) 存在下における、 $4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ HPMBP 及び TOPO を含むシクロヘキサン中へのアルカリ土類金属イオンの抽出

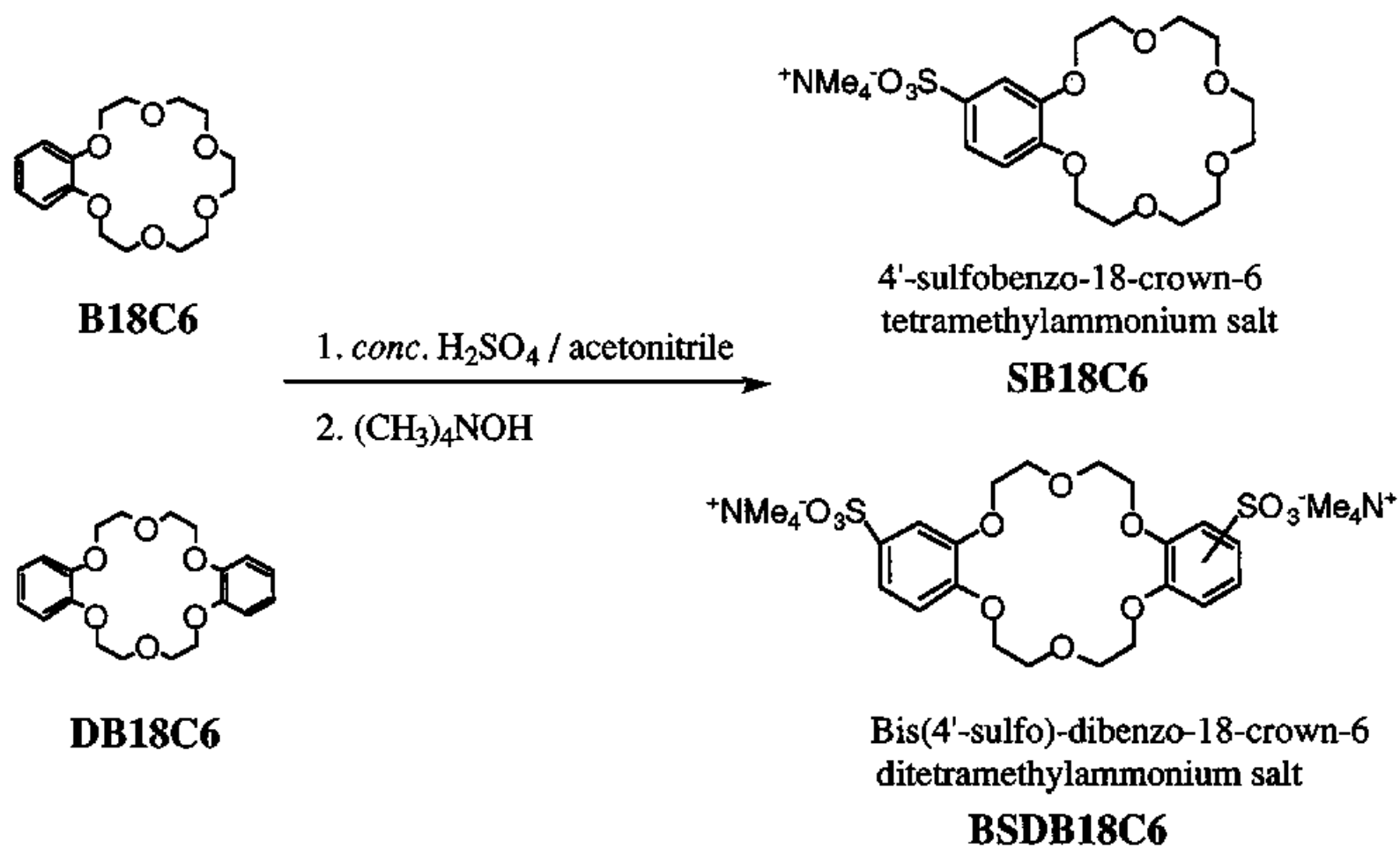


図 1 1 スルホン化クラウンエーテルの合成スキーム

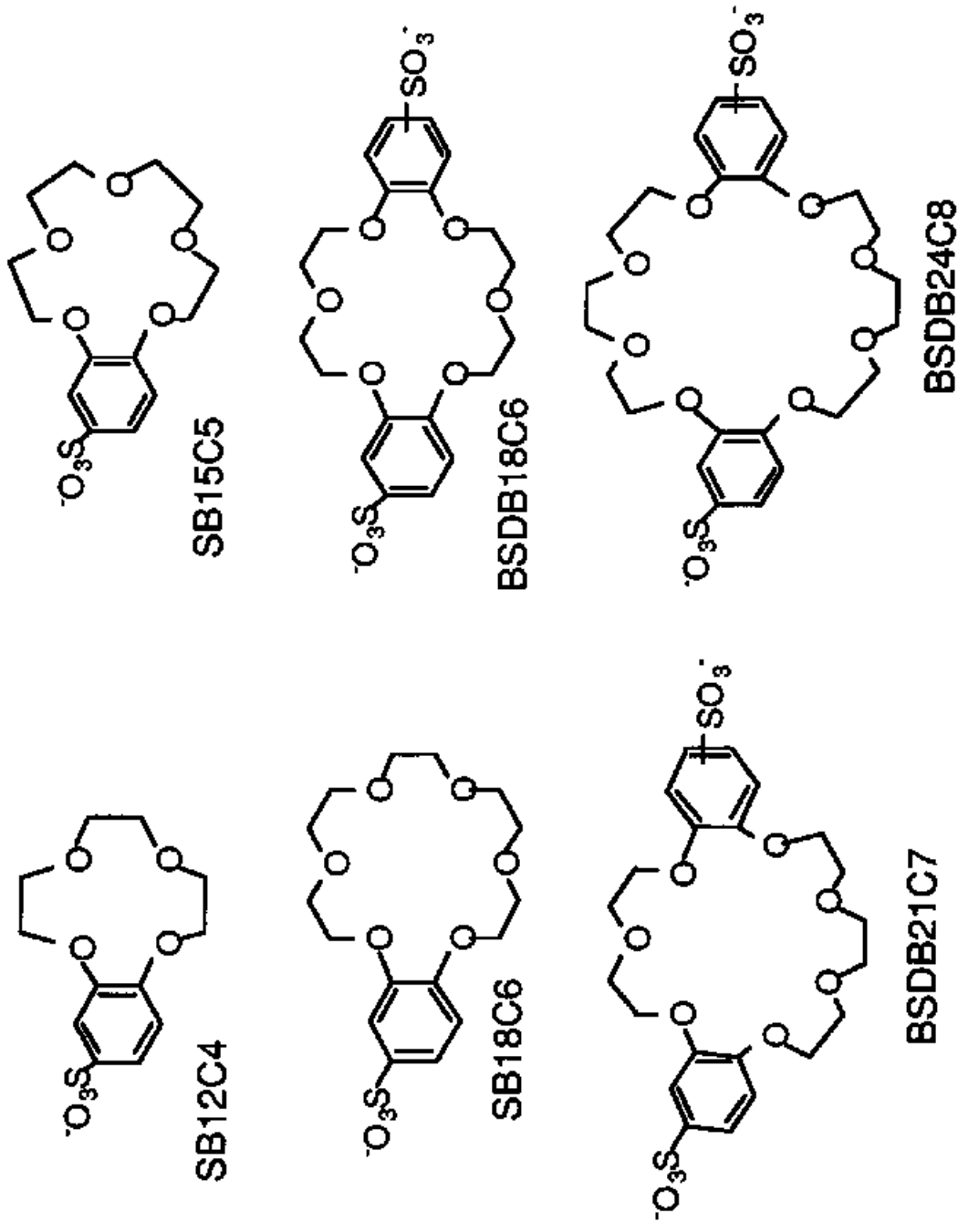


図12 スルホン化クラウンエーテルの構造式

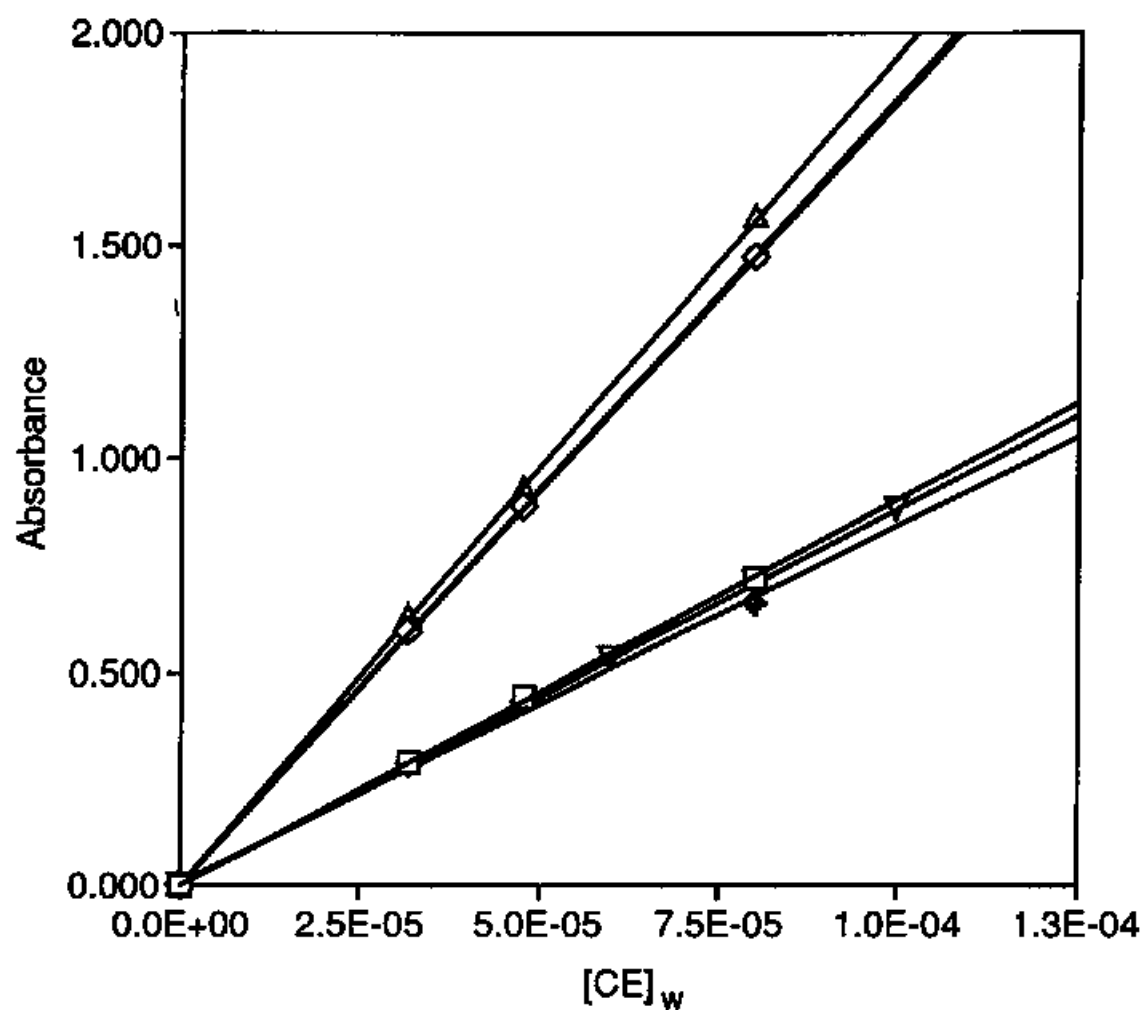


図 1 3 スルホン化クラウンエーテルの分配実験のための検量線及びモル吸光計数 ϵ (238nm、水中) ; $\epsilon = 8368$ for SB12 (◆), 9031 for SB15 (□), 8793 for SB18 (▽), 18424 for DSDB18 (○), 18507 for DSDB21 (○) and 19559 for DSDB24 (Δ)

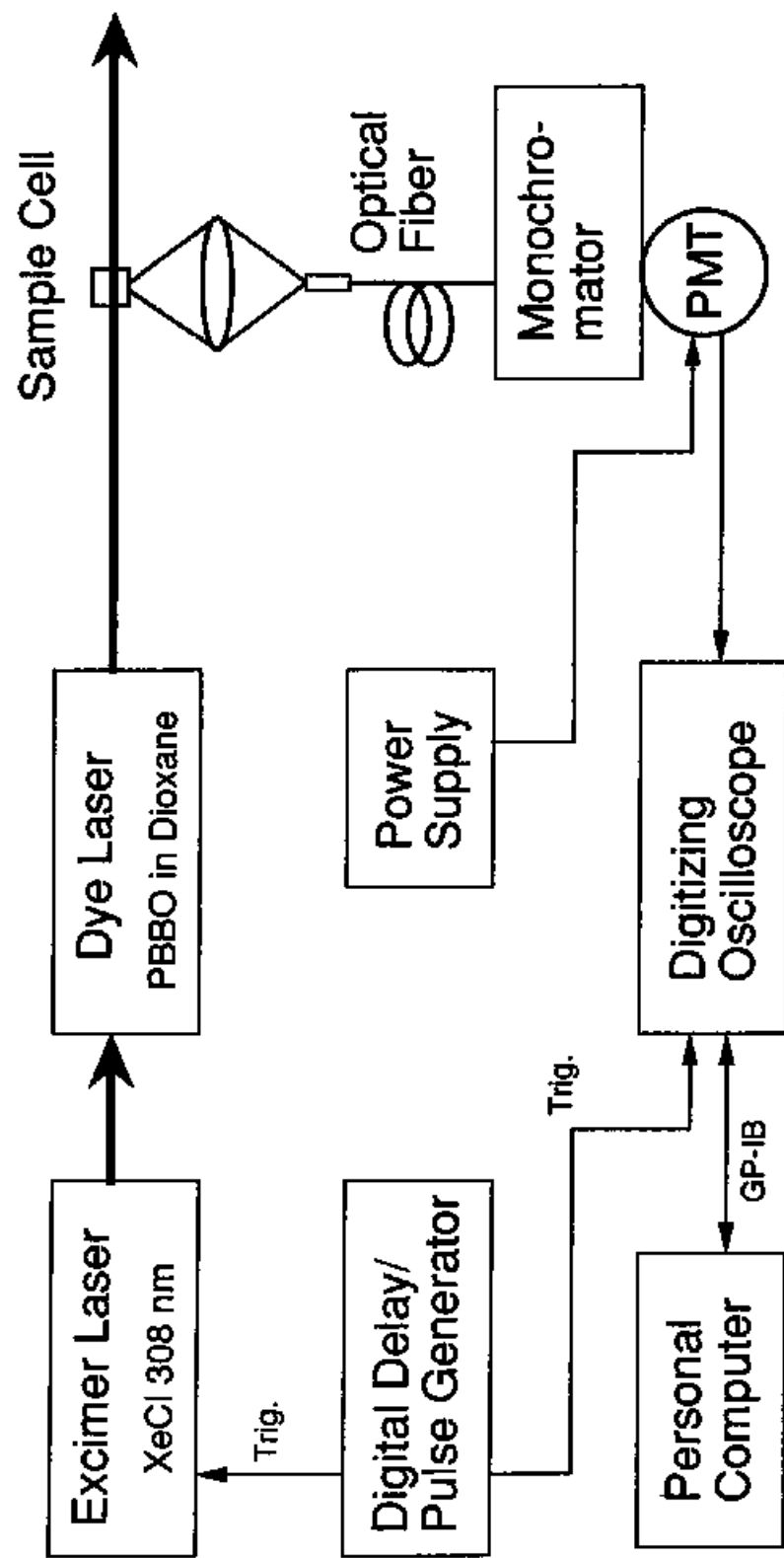


図 1 4 時間分解レーザー誘起蛍光寿命の測定装置スキーム

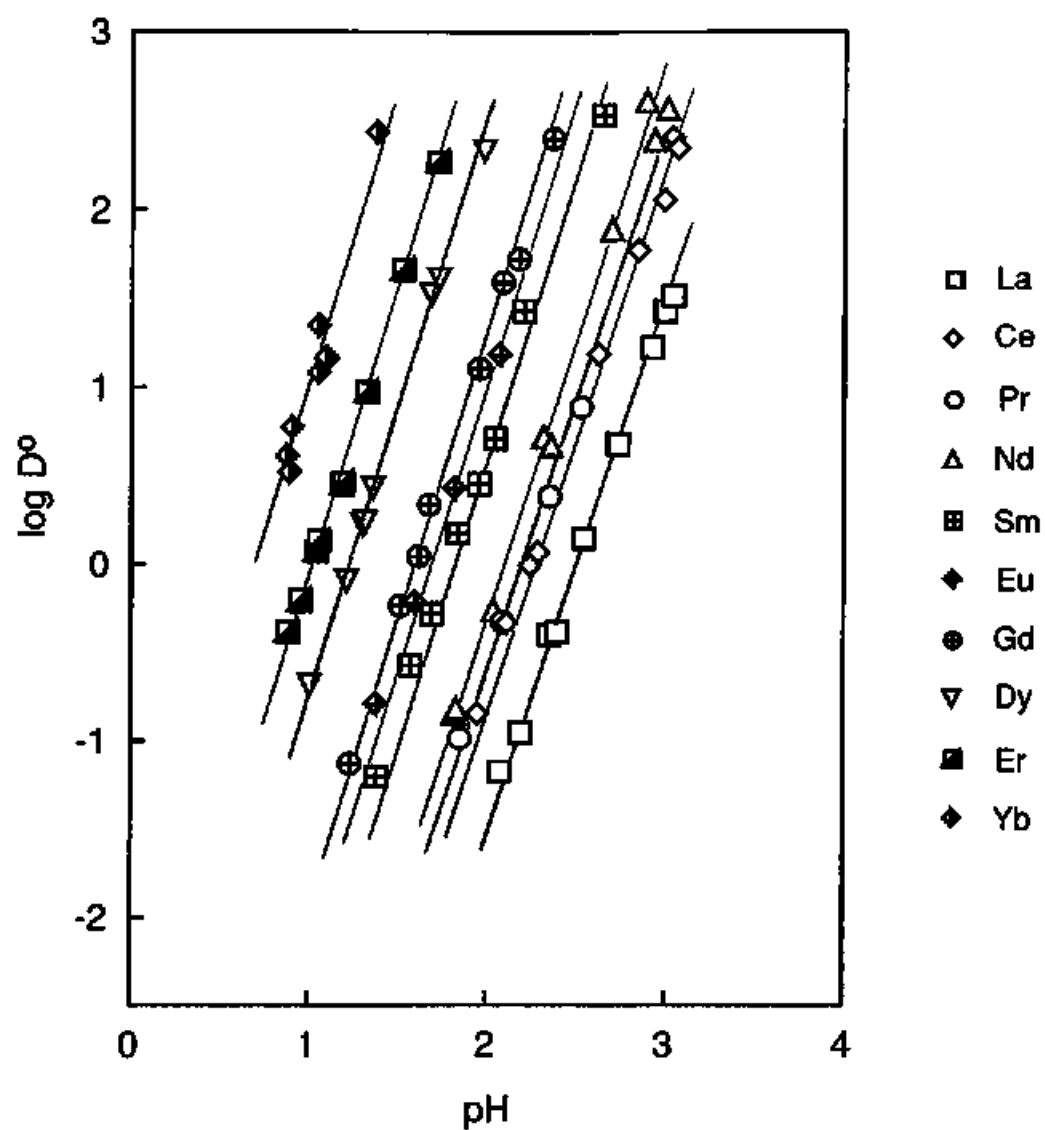


図 1 5 a $\log D^0$ -pH プロット ; $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ln(III)}$, $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ D2EHPA}$ in cyclohexane

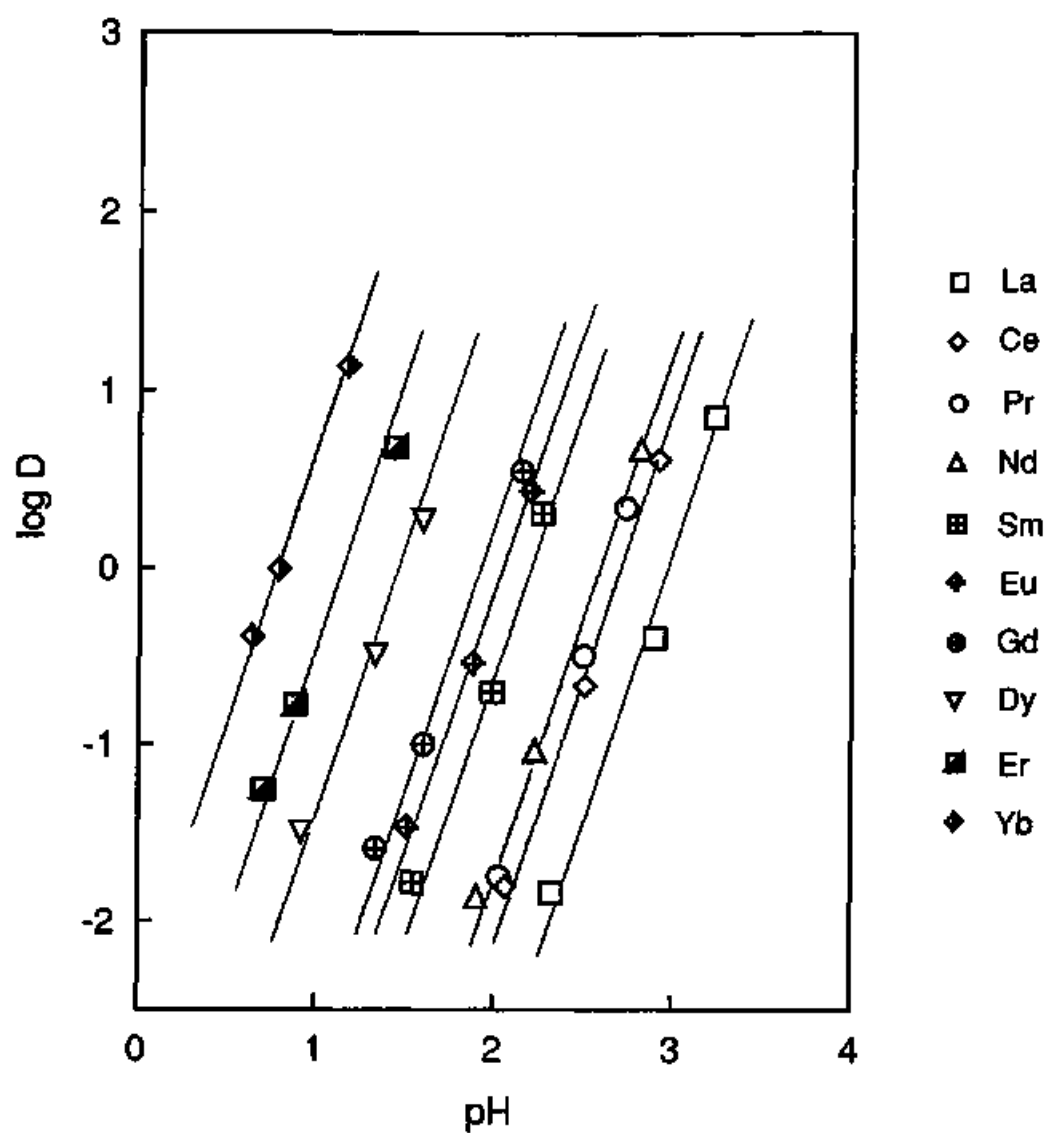


図 1 5 b log D-pH プロット ; $1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ SB12C4 and $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Ln(III) in aqueous phase, $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ D2EHPA in cyclohexane

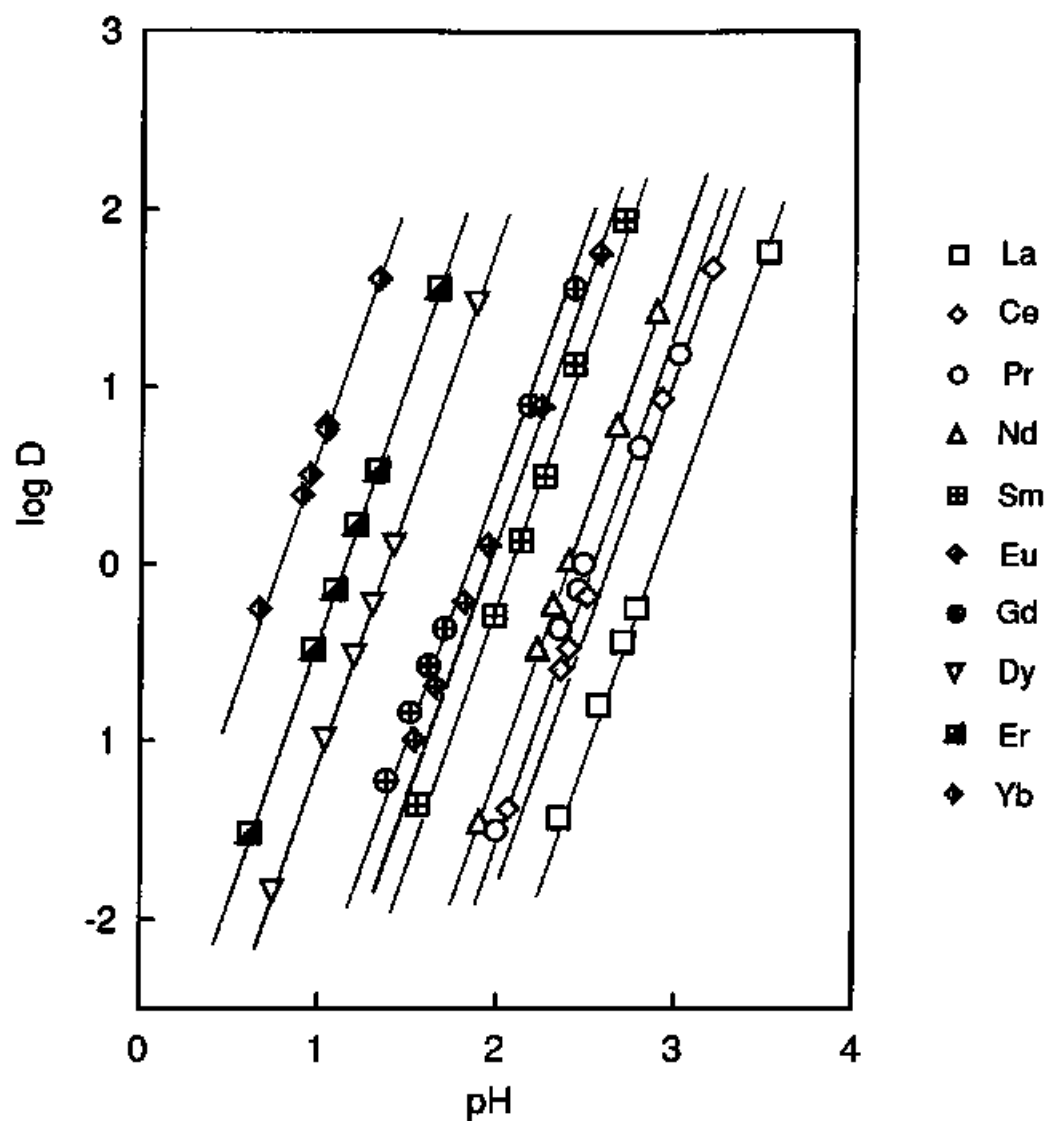


図 1 5 c log D-pH プロット ; $1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ SB15C5
and $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Ln(III) in aqueous phase, 1×10^{-2}
 mol dm^{-3} D2EHPA in cyclohexane

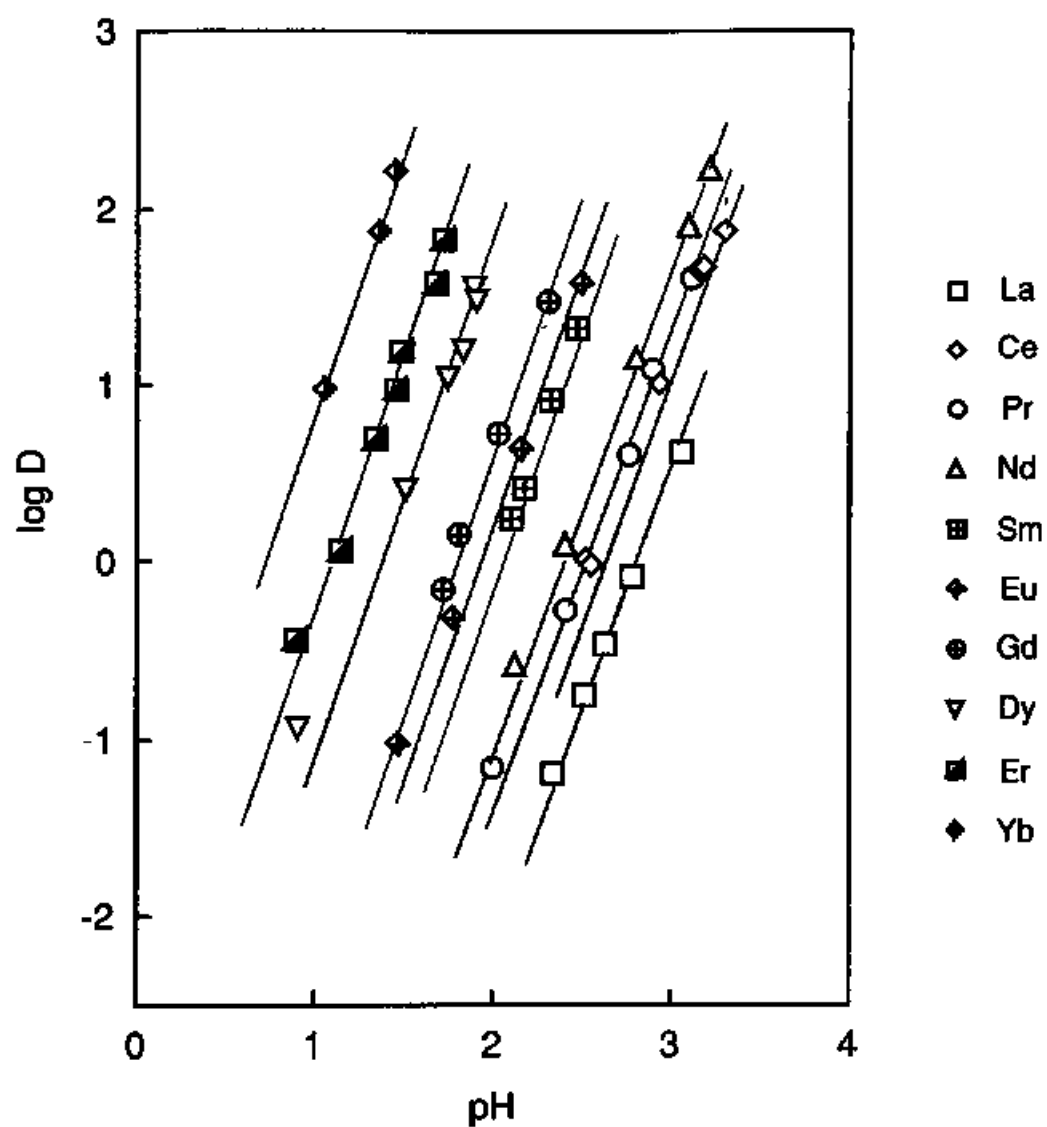


図 1 5 d $\log D$ -pH プロット ; $1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ SB18C6 and $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Ln(III) in aqueous phase, $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ D2EHPA in cyclohexane

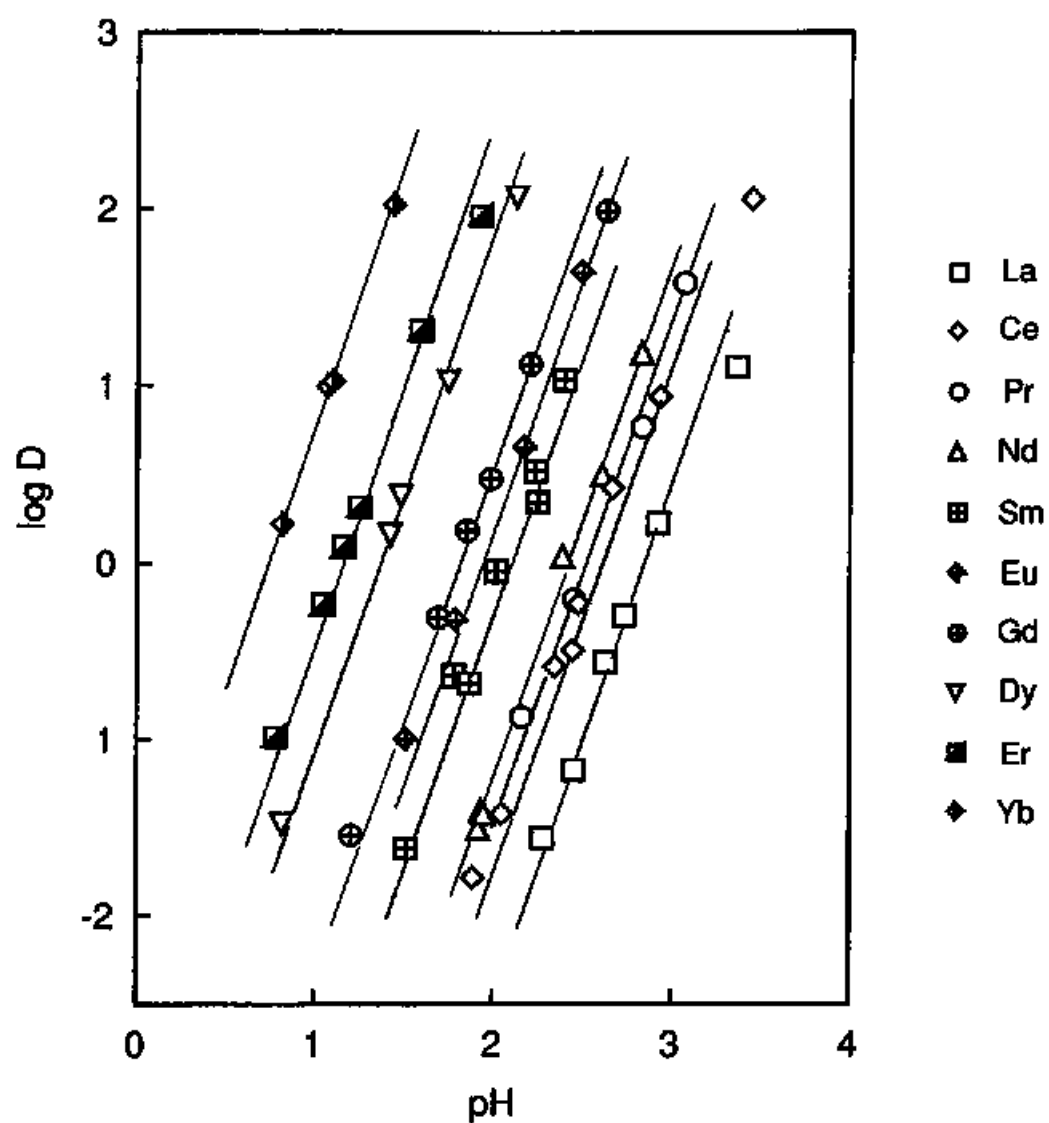


図 1 5 e log D-pH プロット ; $1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ BSDB18C6
and $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ln(III)}$ in aqueous phase, 1×10^{-2}
 mol dm^{-3} D2EHPA in cyclohexane

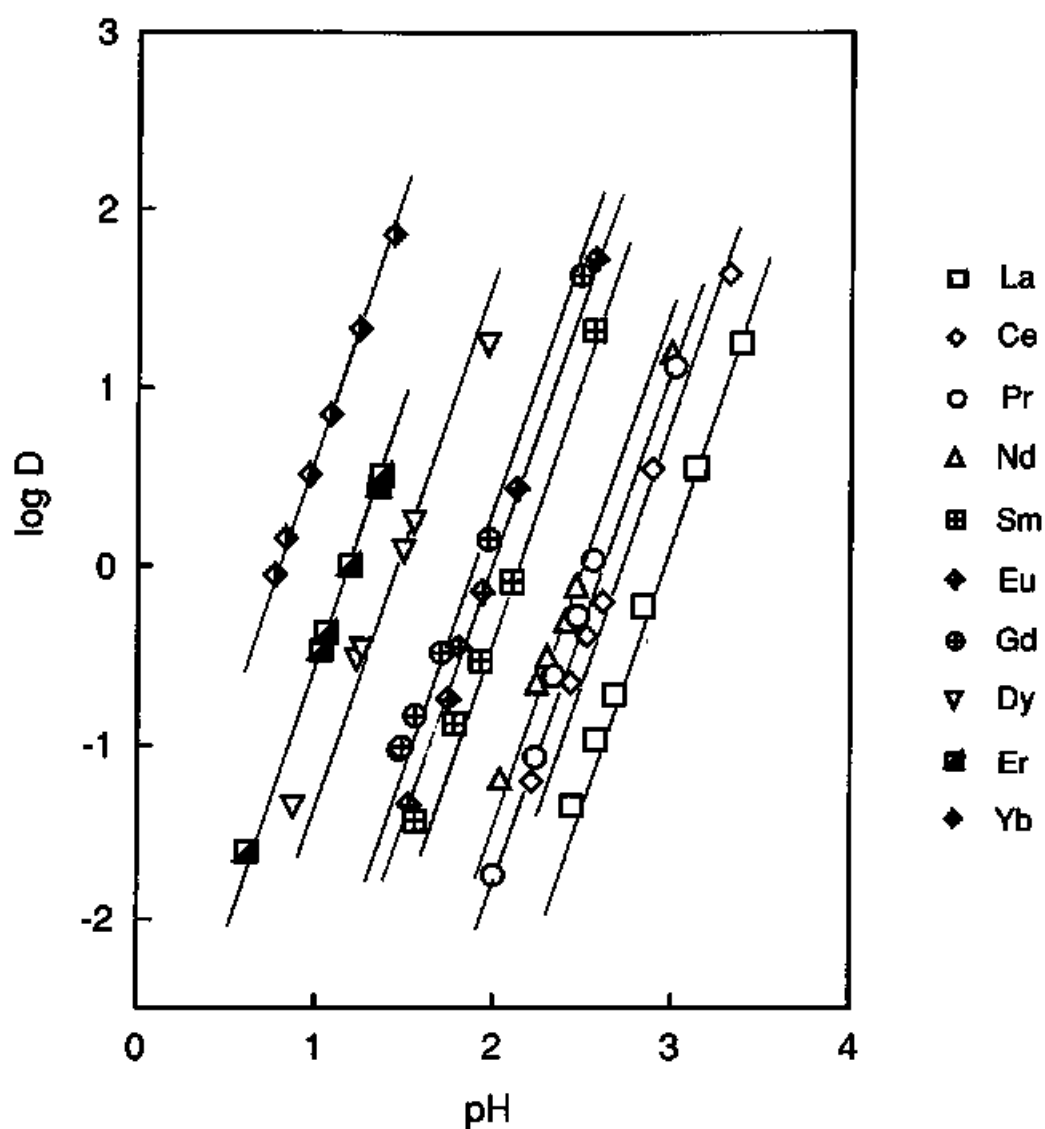


図 1 5 f log D-pH プロット ; $1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ BSDB21C7 and $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ln(III)}$ in aqueous phase, $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ D2EHPA}$ in cyclohexane

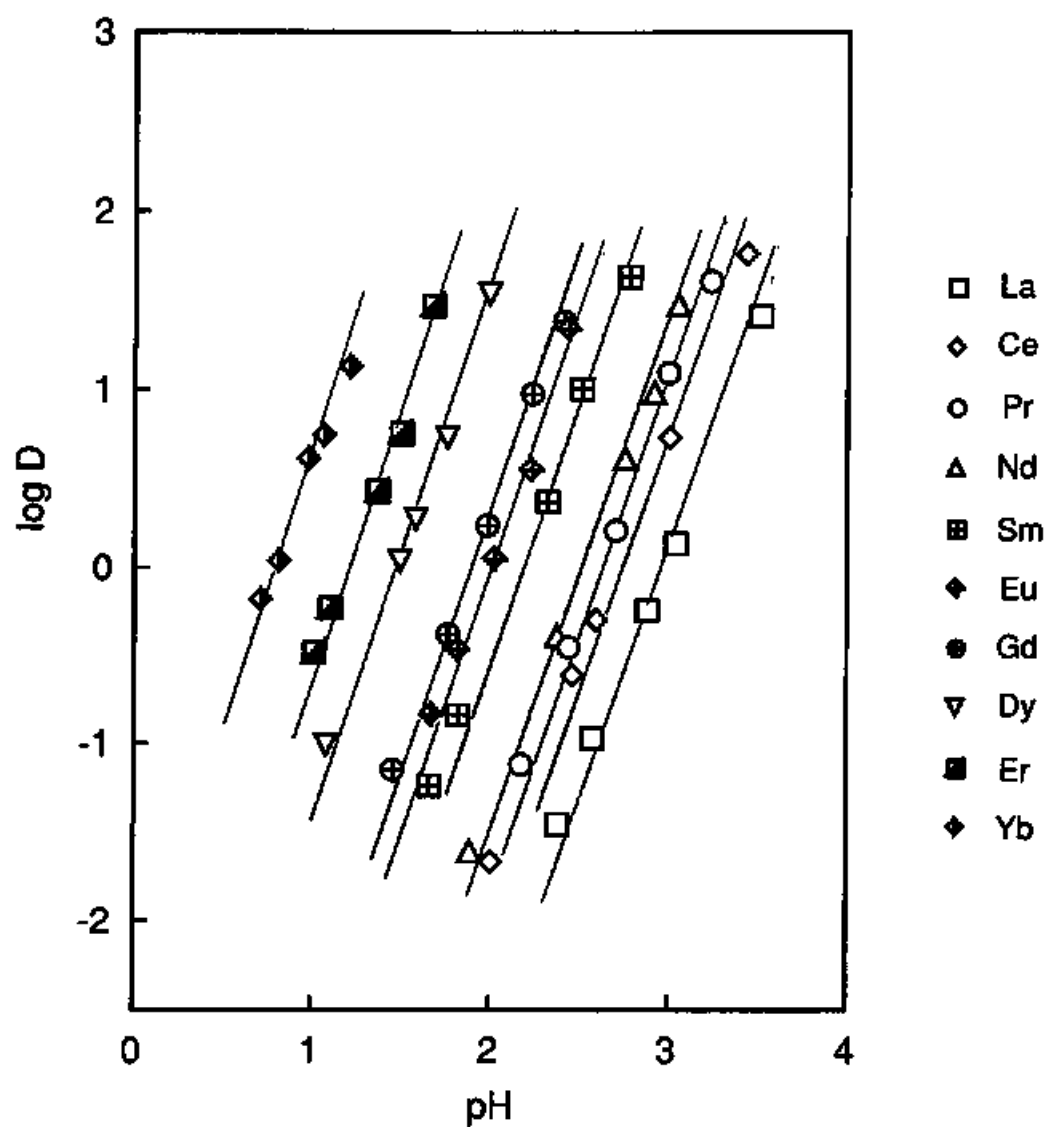


図 1 5 g log D-pH プロット ; $1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ BSDB24C8 and $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Ln(III) in aqueous phase, $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ D2EHPA in cyclohexane

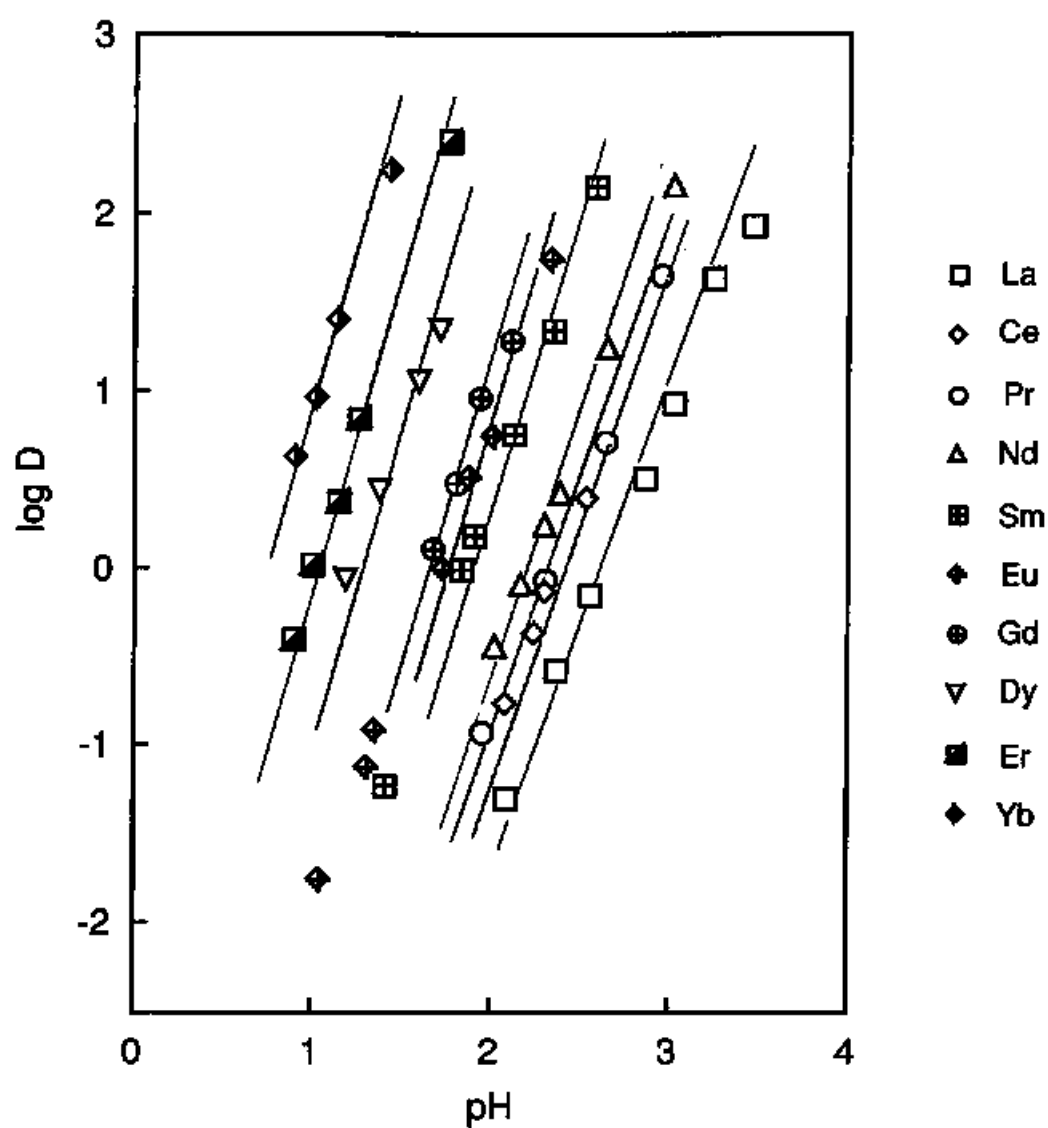


図 1 5 h log D-pH プロット ; $1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ 18C6
and $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Ln(III) in aqueous phase, 1×10^{-2}
 mol dm^{-3} D2EHPA in cyclohexane

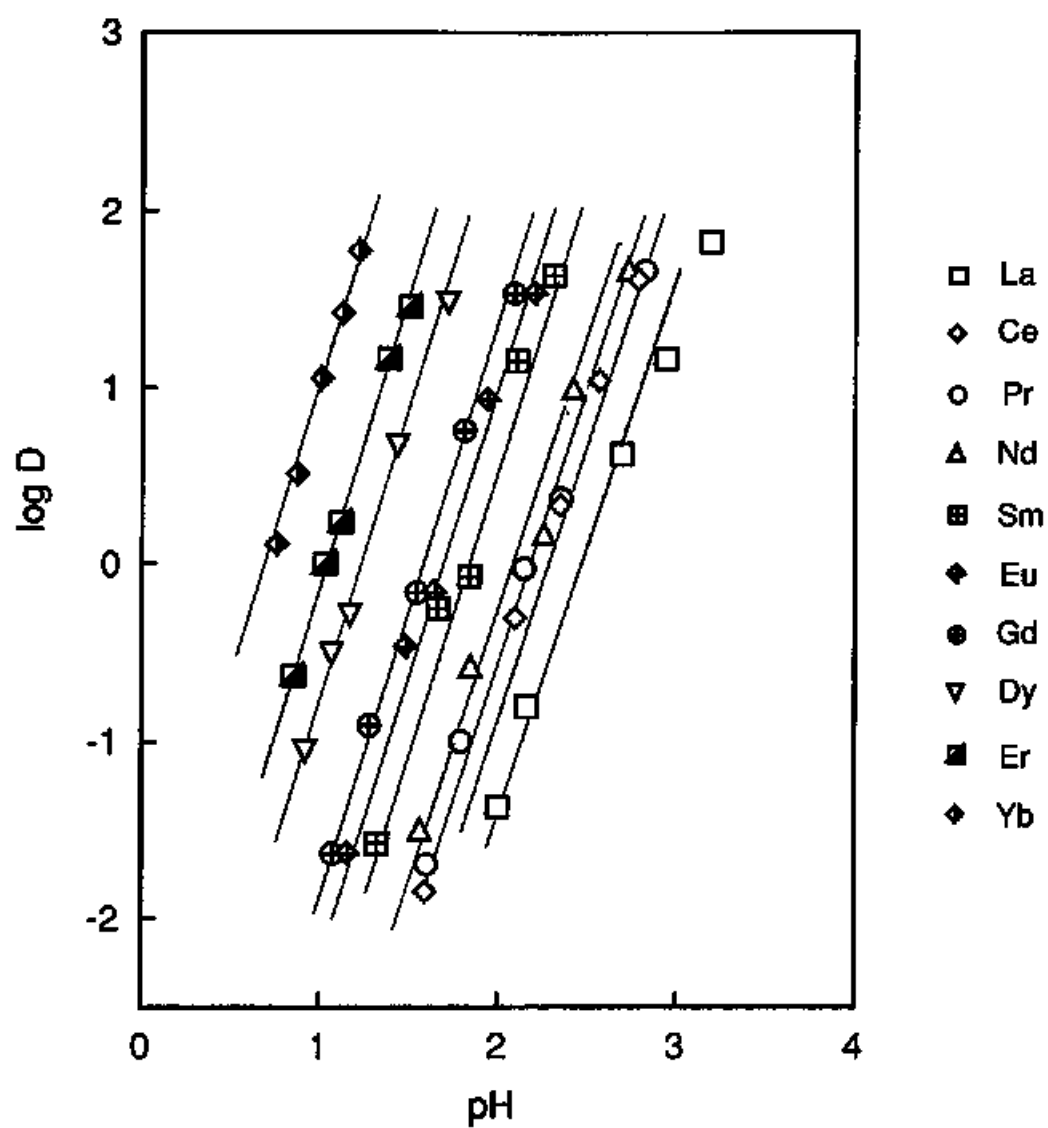


図 1 5 i log D-pH プロット ; $1 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ 15C5 and $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Ln(III) in aqueous phase, $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ D2EHPA in cyclohexane

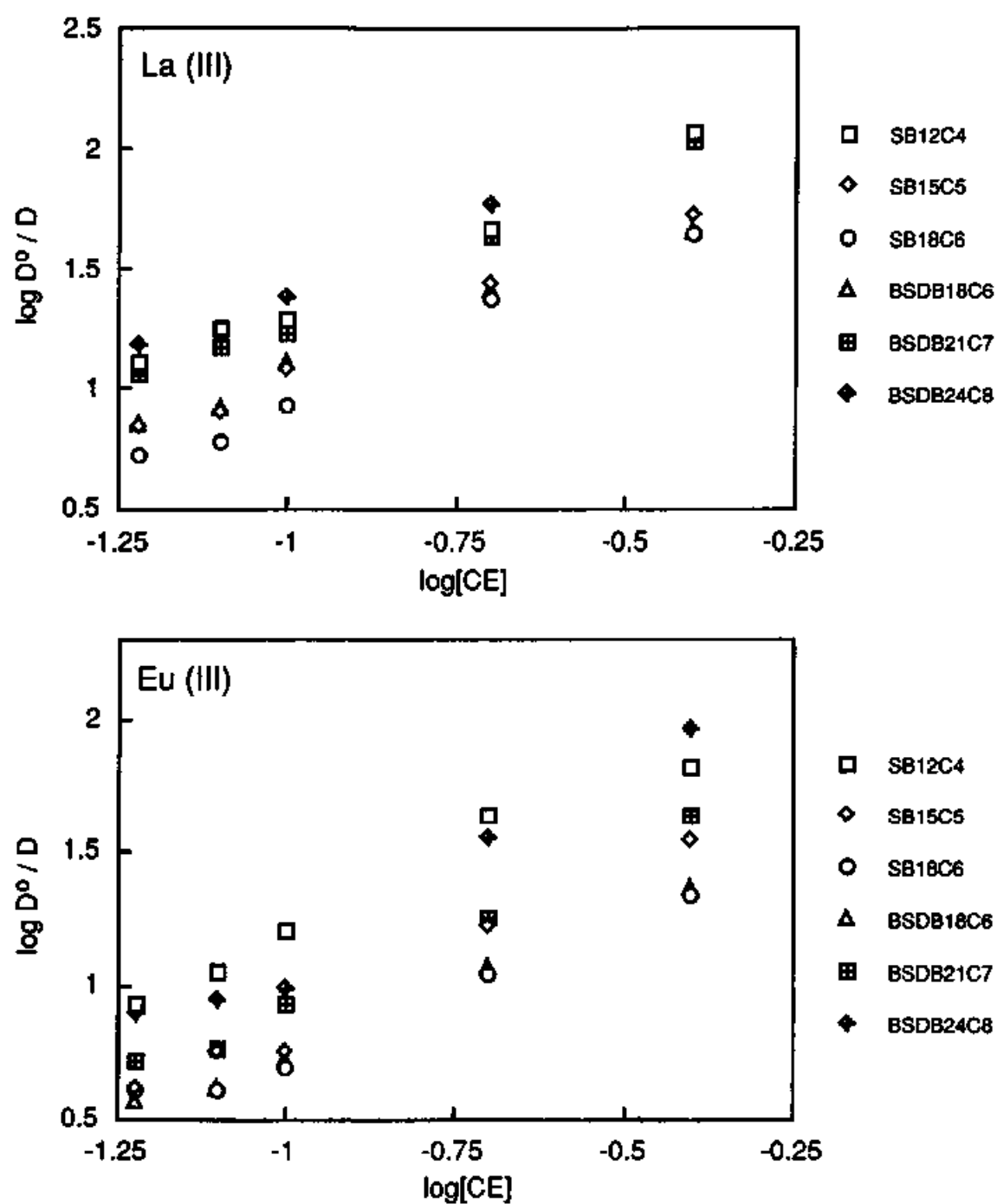
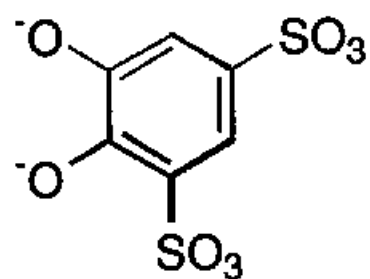
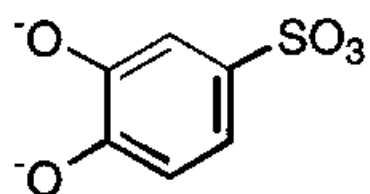


図 1 6 $\log D^0/D$ vs. $\log [CE]$ のプロット ; La(III) (上図), Eu(III) (下図).

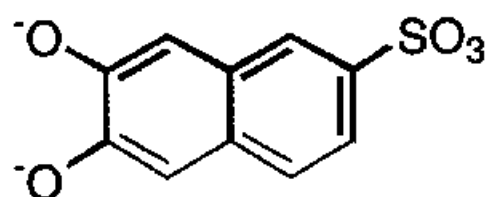


1, 2-Dihydroxybenzene-3,5-disulfonic acid

Tiron



1, 2-Dihydroxybenzene-4-sulfonic acid



2, 3-Dihydroxynaphthalene-6-sulfonic acid

図 1 7 スルホン酸基を有する 2 座酸素配位子の構造式

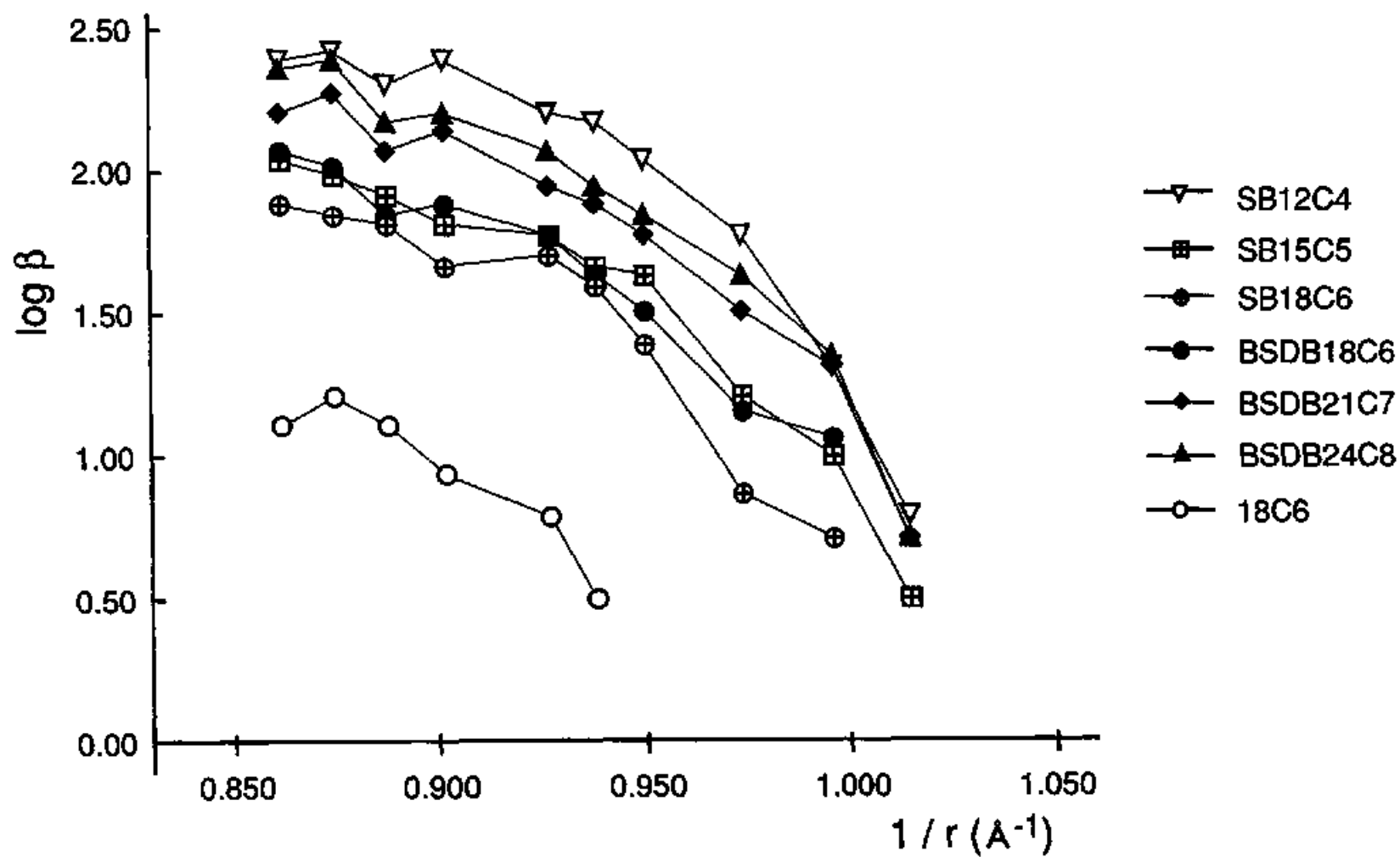


図 1 8 水溶液中での希土類金属イオン(III)-クラウンエーテル錯体の錯形成定数とイオン半径の相関

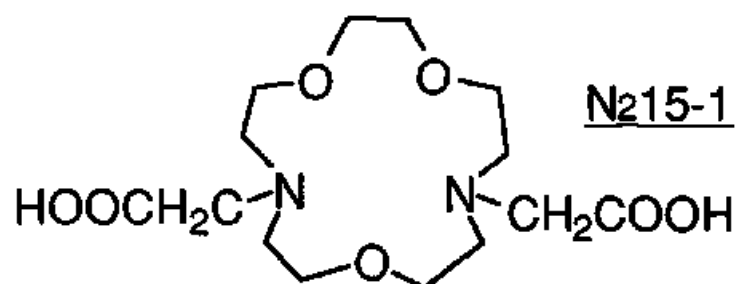
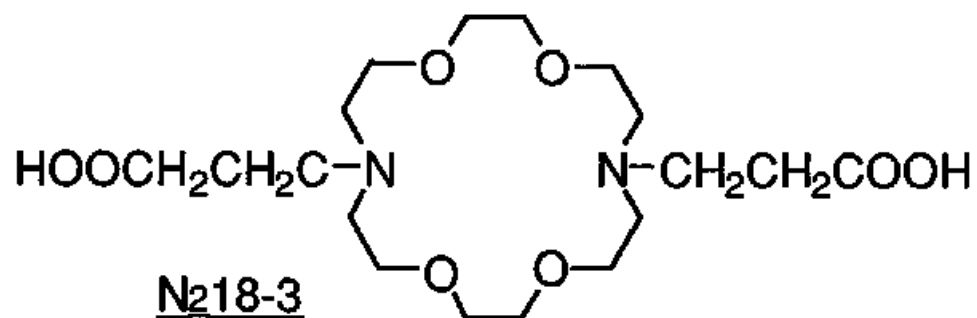
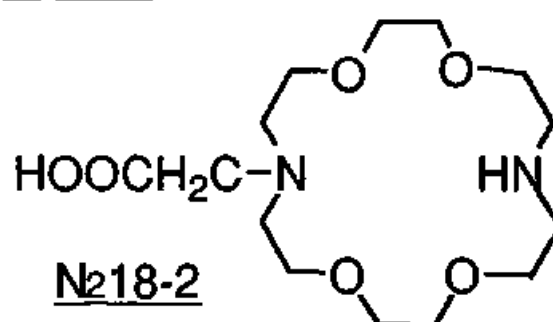
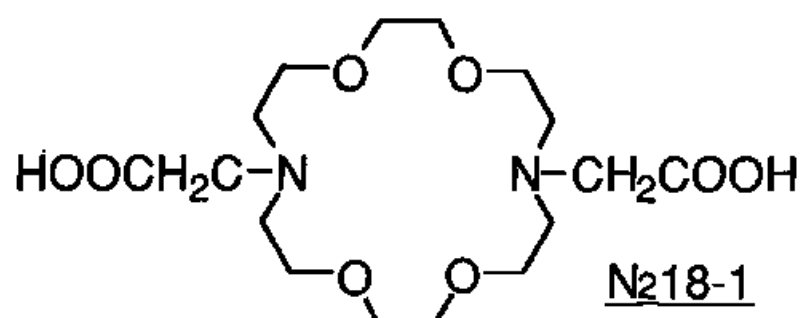


図 1 9 カルボキシル基を有するジアザクラウンエーテルの構造式

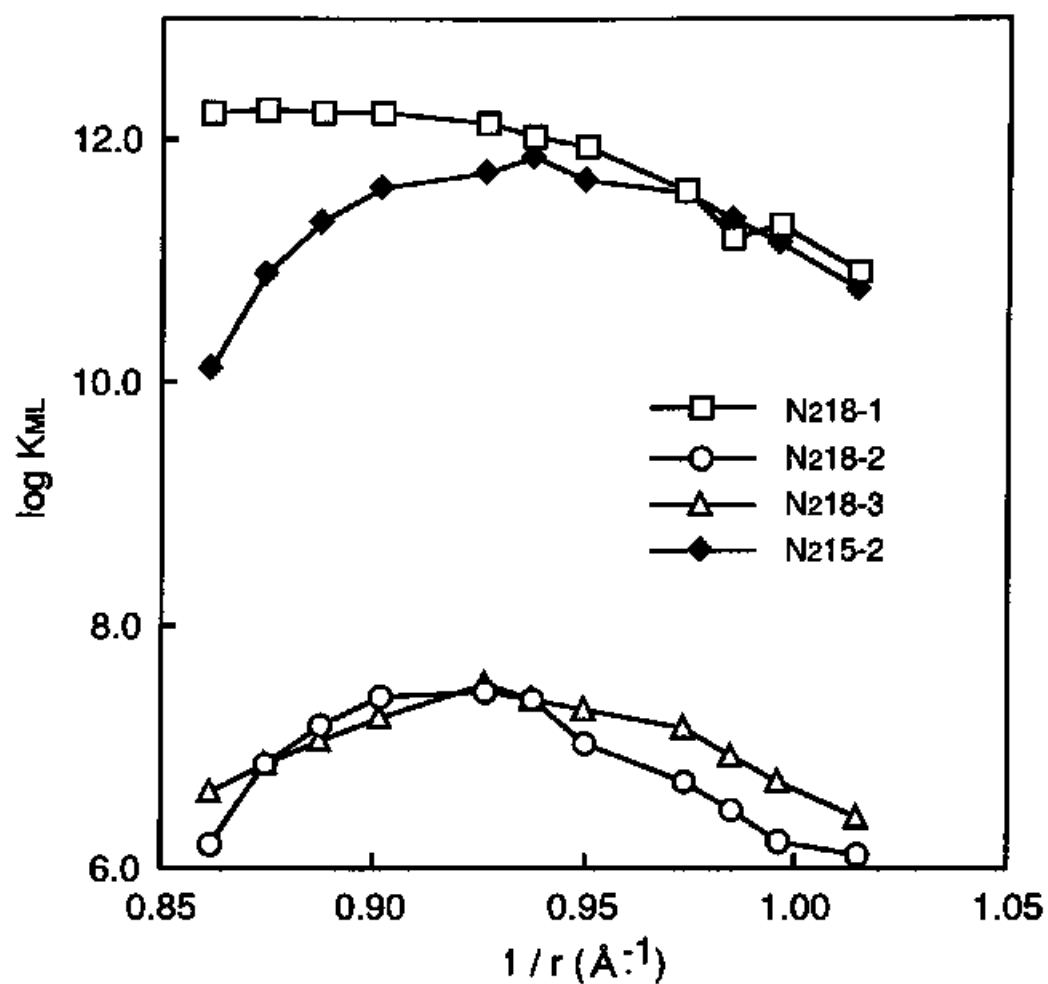


図 20 ジアザクラウンエーテルと希土類金属(III)との錯形成定数(K_{ML})とイオン半径の相関

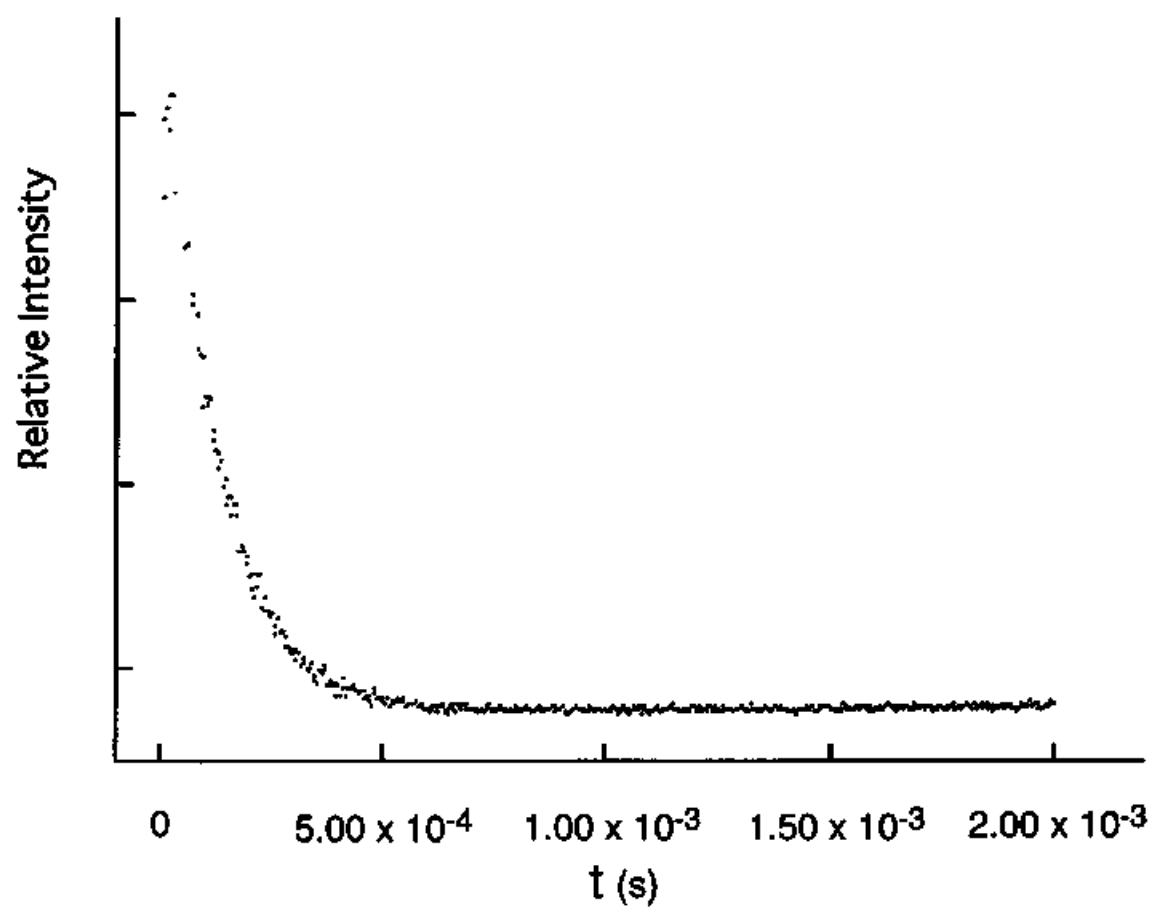


図2 1 蛍光強度の測定結果例 ; $[\text{EuCl}_3] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $[\text{SB12C4}] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ in $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$

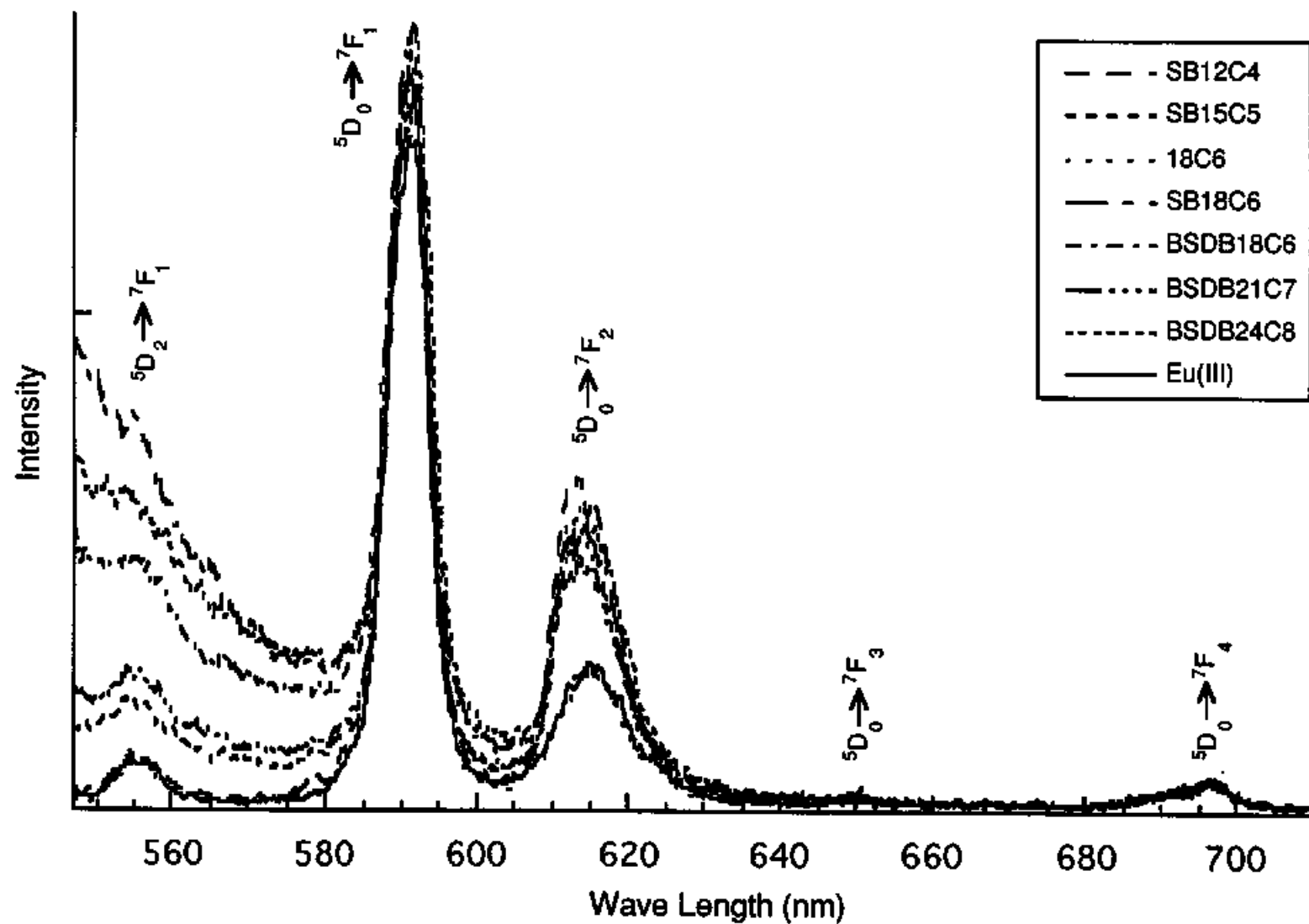
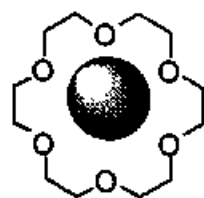
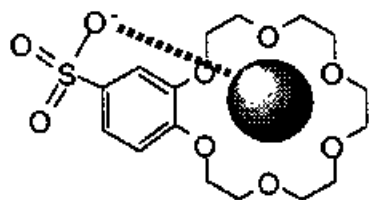


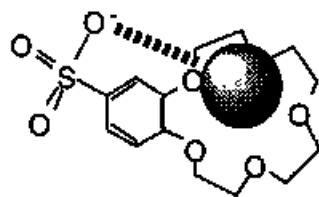
図 2 2 クラウンエーテル/Eu(III) 錯体の蛍光スペクトル ; EX = 390 nm, [CE] = 0.1 mol dm^{-3} , $[\text{EuCl}_3] = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$



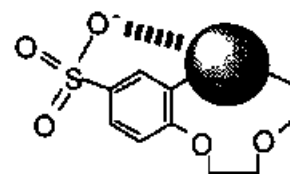
18C6
 $n = 5.2$



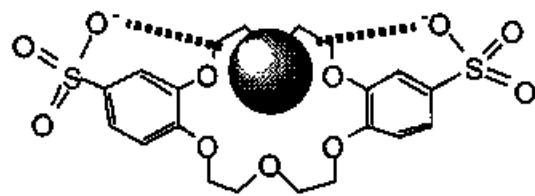
SB18C6
 $n = 6.9$



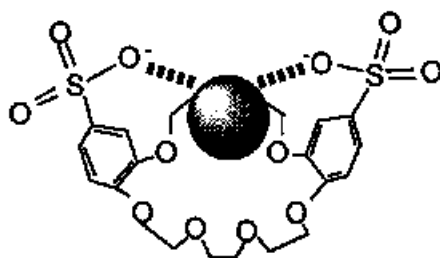
SB15C5
 $n = 7.1$



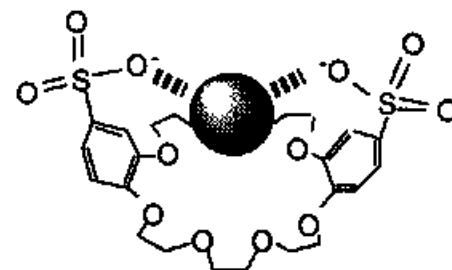
SB12C4
 $n = 8.0$



BSDB18C6
 $n = 7.2$



BSDB21C7
 $n = 7.3$



BSDB24C8
 $n = 7.3$

図 2 3 水分子の数及び蛍光スペクトル測定の結果から推定したクラウンエーテル-
Eu(III) 錯体の構造式

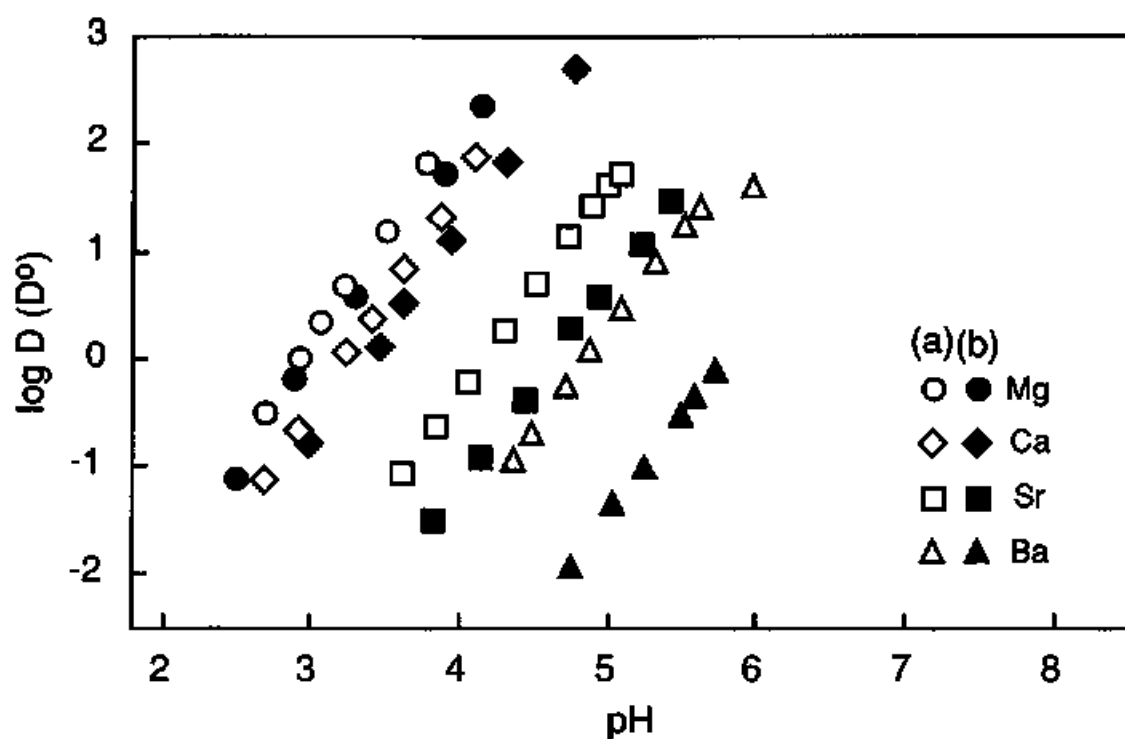


図 2 4 a SB18C6 ($3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) の (a)非存在下, (b)存在下における、 $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ HPMBP 及び $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ TOPO を含むシクロヘキサン中へのアルカリ土類金属イオンの抽出

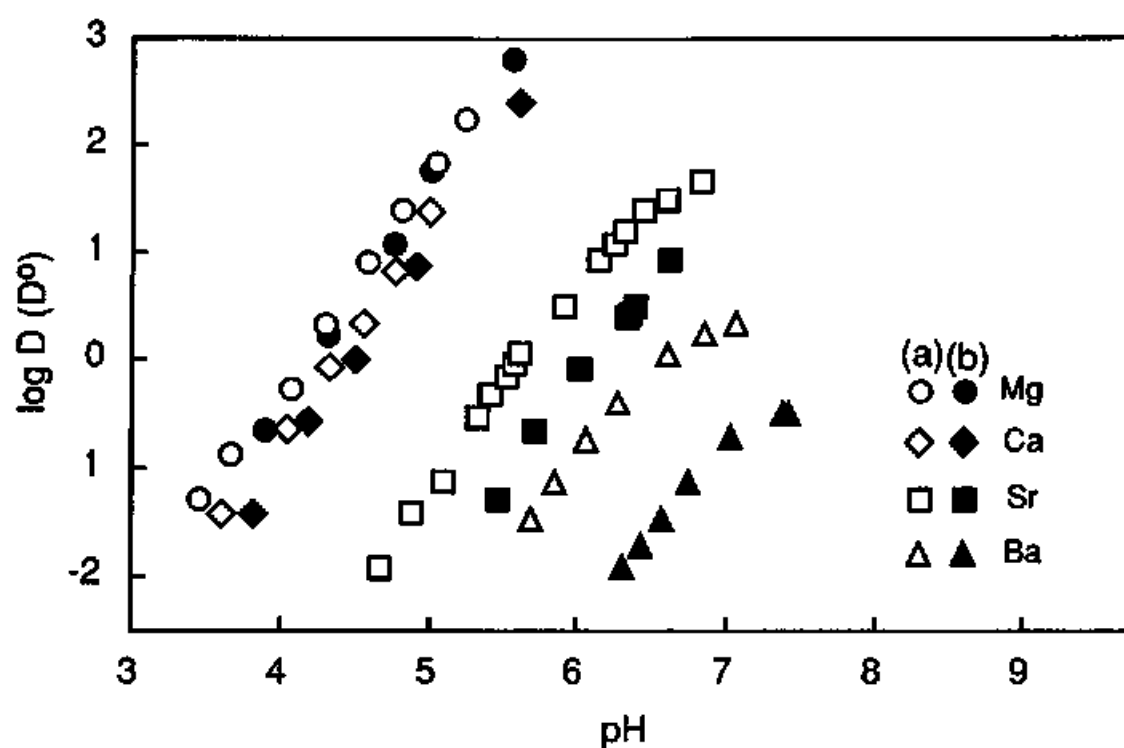


図 2.4b SB18C6 ($3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) の (a)非存在下, (b)存在下における、 $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ HPMBP 及び $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ TOPO を含むベンゼン中へのアルカリ土類金属イオンの抽出

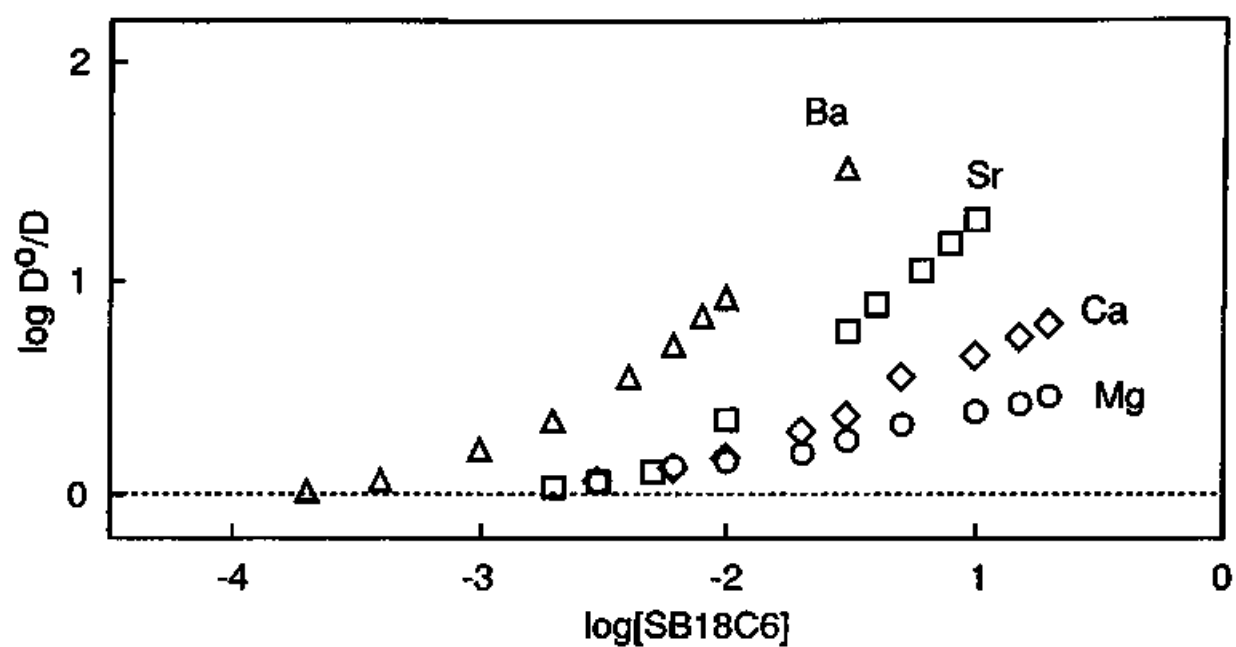


図 2.5 $\log D^0/D - \log [\text{SB18C6}]$ プロット ;
 $[\text{HPMBP}]_0 = 5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ and $[\text{TOPO}]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$
 in cyclohexane